

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-296629

(43)Date of publication of application : 26.10.2001

(51)Int.Cl. G03C 1/498  
G03C 1/74  
G03C 5/08

(21)Application number : 2000-110489

(71)Applicant : KONICA CORP .

(22)Date of filing : 12.04.2000

(72)Inventor : SOKU MAN HO KIMURA

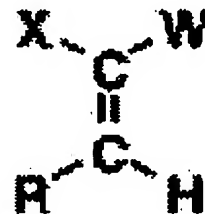
## (54) HEAT-DEVELOPABLE PHOTSENSITIVE MATERIAL, IMAGE RECORDING METHOD AND IMAGE FORMING METHOD

### (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a heat developable photosensitive material for a laser image having high maximum density, high sensitivity, low fogging, satisfactory image preservability and good raw stock preservability and to provide a heat developable photosensitive material for an image setter having high contrast, high sensitivity, low fogging, good image preservability and satisfactory raw stock preservability.

SOLUTION: In each of the heat-developable photosensitive materials with a photosensitive layer, containing non-photosensitive organic silver salt grains, photosensitive silver halide grains, a binder and a reducing agent on the base, at least one compound of formula (1) being contained and the silver halide grains have been subjected to chalcogen sensitization or noble metal sensitization.

一般式(1)



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-296629

(P2001-296629A)

(43) 公開日 平成13年10月26日 (2001. 10. 26)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード* (参考)
G 0 3 C 1/498	5 0 2	G 0 3 C 1/498	5 0 2 2 H 1 2 3
	5 0 1		5 0 1
	5 0 3		5 0 3
1/74	3 5 1	1/74	3 5 1
審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 72 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2000-110489(P2000-110489)

(22) 出願日 平成12年4月12日 (2000. 4. 12)

(71) 出願人 000001270

コニカ株式会社

東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

(72) 発明者 ソク マン ホー キムラ

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会社内

Fターム(参考) 2H123 AB00 AB01 AB03 AB06 AB23

AB28 BA00 BB00 BB02 BB24

BB31 BB33 CA00 CA05 CA16

CA22 CB00 CB03

(54) 【発明の名称】 熱現像感光材料、画像記録方法及び画像形成方法

(57) 【要約】

【課題】 最大濃度が高く、高感度でカブリが低く、画像保存性、生保存性が良好なレーザーイメージャー用熱現像感光材料を提供することにある、また、高い硬調性を有し、高感度でカブリが低く、画像保存性、生保存性の良好なイメージセッター出力用熱現像感光材料を提供することにある。

【解決手段】 支持体上に非感光性有機銀塩粒子、感光性ハロゲン化銀粒子、バインダーおよび還元剤を含有する感光層を有する熱現像感光材料において、下記一般式(1)で表される化合物の少なくとも1種を含有し、かつ、該ハロゲン化銀粒子がカルコゲン増感または貴金属増感を施されたことを特徴とする熱現像感光材料。

【化1】

一般式(1)

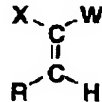


## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 支持体上に非感光性有機銀塩粒子、感光性ハロゲン化銀粒子、バインダーおよび還元剤を含有する感光層を有する熱現像感光材料において、下記一般式(1)で表される化合物の少なくとも1種を含有し、かつ、該ハロゲン化銀粒子がカルコゲン増感または貴金属増感を施されたことを特徴とする熱現像感光材料。

## 【化1】

## 一般式(1)



〔式中、Xは電子吸引性基を表すものとする。Wは水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、ヘテロ環基、ハロゲン原子、アシル基、チオアシル基、オキサリル基、オキシオキサリル基、チオオキサリル基、オキサモイル基、オキシカルボニル基、チオカルボニル基、カルバモイル基、チオカルバモイル基、スルホニル基、スルフィニル基、オキシスルホニル基、チオスルホニル基、スルファモイル基、オキシスルフィニル基、チオスルフィニル基、スルフィナモイル基、ホスホリル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヘテロ環オキシ基、メルカプト基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基、アミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、ヘテロアリールアミノ基、アシルアミノ基、オキシカルボニルアミノ基、スルホンアミド基、オキシスルホニルアミノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、ニトロ基、イミドイル基、N-アシルイミドイル基、N-スルホニルイミドイル基、ジシアノエチレン基、アンモニウム基、スルホニウム基、ホスホニウム基、ピリリウム基を表す。Rはハロゲン原子、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アルケニルオキシ基、アシルオキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基、アミノカルボニルオキシ基、メルカプト基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基、アルケニルチオ基、アシルチオ基、アルコキシカルボニルチオ基、アミノカルボニルチオ基、ヒドロキシ基又はメルカプト基の有機又は無機の塩、アミノ基、アルキルアミノ基、環状アミノ基、アシルアミノ基、オキシカルボニルアミノ基、ヘテロ環基、ウレイド基、スルホンアミド基を表す。XとW、XとRは、それぞれ互いに結合して環状構造を形成してもよい。〕

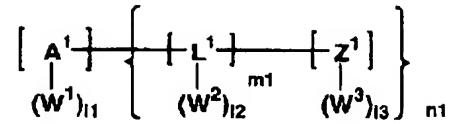
【請求項2】 下記一般式(2)または(3)で表される化合物により感光性ハロゲン化銀粒子の化学増感が行われ、且つ、該感光性ハロゲン化銀粒子及び有機銀塩粒子を銀として、総量で支持体1m<sup>2</sup>あたり0.5~1.

5g含有することを特徴とする請求項1に記載の熱現像

感光材料。

## 【化2】

## 一般式(2)



〔式中、A<sup>1</sup>はハロゲン化銀に吸着可能な基を含む原子群を表し、L<sup>1</sup>は2価の連結基を表し、Z<sup>1</sup>は不安定カルコゲン原子部位を含む原子群を表し、W<sup>1</sup>、W<sup>2</sup>及びW<sup>3</sup>はカルボン酸基、スルホン酸基、スルフィン酸基、リン酸基、亜リン酸基及びホウ酸基を表す。m1は0又は1を表し、n1は1~3の整数を表し、11、12及び13は各々0~2の整数を表す。但し、11、12、13は同時に0であっても良い、すなわち、水溶性基を一つも有しなくても良い。〕

一般式(3) R<sub>11</sub> - R<sub>12</sub> - Au(I) - S - R<sub>13</sub>

〔式中、R<sub>12</sub>は-SO<sub>2</sub>S-、-(S)<sub>m</sub>-、-(Se)<sub>m</sub>-、-(Te)<sub>m</sub>-を表し、mは1~6である。R<sub>11</sub>及びR<sub>13</sub>は置換または無置換の脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素またはヘテロ環を表す。R<sub>11</sub>及びR<sub>13</sub>は各々同じか、又は異なってもよい。〕

【請求項3】 熱現像感光材料の支持体面と垂直な断面を電子顕微鏡観察した時、0.025μm<sup>2</sup>未満の投影面積を示す有機銀塩粒子の割合が有機銀塩粒子の全投影面積の70%以上を示し、且つ、0.2μm<sup>2</sup>以上の投影面積を示す粒子の割合が有機銀塩粒子の全投影面積の10%以下で、かつ、全投影面積の60%以上の有機銀塩粒子がアスペクト比3以上の平板状有機銀塩粒子であることを特徴とする請求項1又は2に記載の熱現像感光材料。

【請求項4】 感光層の膜厚が3μm~19μmであり、感光性ハロゲン化銀粒子の平均球相当径が10nm以上55nm以下であり、且つ、該ハロゲン化銀粒子が感光層1μm<sup>3</sup>体積あたり平均5個以上であることを特徴とする請求項1、2又は3に記載の熱現像感光材料。

【請求項5】 請求項1~4に記載の熱現像感光材料を赤外レーザーで露光することを特徴とする画像記録方法。

【請求項6】 請求項1~4に記載の熱現像感光材料の露光面と走査レーザー光のなす角度が実質的に垂直ではないレーザー走査露光機によって露光を行うことを特徴とする画像記録方法。

【請求項7】 請求項1~4に記載の熱現像感光材料に画像を記録する際の走査レーザー光が縦マルチ方式であるレーザー走査露光機による露光を行うことを特徴とする画像記録方法。

【請求項8】 請求項1~4に記載の熱現像感光材料を80℃以上200℃以下の温度で加熱することにより熱現像することを特徴とする画像形成方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、画像保存性の劣化を伴うことなく、カブリを低減し、高感度で、高鮮鋭性であり、しかも生保存性（露光現像処理前の保存性）を改良した熱現像感光材料、該感光材料を用いた画像記録方法及び画像形成方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】熱現像により写真画像を形成する熱現像感光材料（以下感光材料ともいう）は、例えば米国特許第3,152,904号、同第3,457,075号等に開示されている。

【0003】このような熱現像感光材料は、還元可能な銀源（例えば有機銀塩）、触媒活性量の光触媒（例えばハロゲン化銀）、及び還元剤を通常（有機）バインダーマトリックス中に分散した状態で含有している。熱現像感光材料は常温で安定であるが、露光後高温（例えば、80℃以上）に加熱した場合に、露光で発生した潜像の触媒作用による還元可能な銀源と還元剤との間の酸化還元反応を通じて、露光領域中に銀画像を生成する。

【0004】一方、近年レーザーや発光ダイオードの発達により、600～800nmに発振波長を有する医療用レーザーイメージャーや製版用途でのイメージセッターが広く普及し、これらの出力機に適性を有する、感度、Dmaxが高く、かつ硬調な感材の開発が強く望まれている。

【0005】前記の熱現像感光材料は特別な処理液を必要としない点、液管理を必要としない点、又処理廃液がない点等、近年の環境問題にも有利な点から、これを用いた前記医療用レーザーイメージャーや製版用途でのイメージセッターにこれらの出力機に適性を有する熱現像感光材料が用いられるようになってきた。

【0006】例えば、特開平4-232939号をはじめとして、感度、Dmaxが高く、医療用レーザーイメージャーでのレーザー露光に適性を有する熱現像感光材料が数多く開示されている。

【0007】しかしながら、医療用レーザーイメージャー用の出力用にこれらの熱現像感光材料を適用した場合、いまだ得られる画像のDmaxが低く、感度が十分でなく、かつ脚きれが悪く、階調が軟調であり、また、画像の鮮鋭性が十分でないといった画質の面でも欠点を有しており、更に、現像処理済みの試料が経時でカブリ上昇するといった画像の経時保存性においても改善が必要である。

【0008】又、特開平10-10672号、同10-20437号、同10-31282号、同10-48772号等には、有機銀塩とハロゲン化銀と現像剤に加えヒドラジン誘導体を、また、特願平11-312290号には、ビニル化合物を含有する超硬調な製版用途でのイメージセッターに適した処理液を必要としない熱現像

感光材料が開示されているが、これについてはレーザー露光に対する感度の向上が更に必要である。

## 【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記問題点を解決するためになされた。

【0010】即ち、本発明の目的は、最大濃度が高く、高感度でカブリが低く、画像保存性、生保存性が良好なレーザーイメージャー用熱現像感光材料を提供することにある、更に高い硬調性を有し、高感度でカブリが低く、画像保存性、生保存性の良好なイメージセッター出力用熱現像感光材料を提供することにある。

## 【0011】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、鋭意検討した結果、上記本発明の目的は下記構成の何れかを採ることにより達成されることがわかった。

【0012】1. 支持体上に非感光性有機銀塩粒子、感光性ハロゲン化銀粒子、バインダーおよび還元剤を含有する感光層を有する熱現像感光材料において、前記一般式（1）で表される化合物の少なくとも1種を含有し、かつ、該ハロゲン化銀粒子がカルコゲン増感または貴金属増感を施されたことを特徴とする熱現像感光材料。

【0013】2. 前記一般式（2）または（3）で表される化合物により感光性ハロゲン化銀粒子の化学増感が行われ、且つ、該感光性ハロゲン化銀粒子及び有機銀塩粒子を銀として、総量で支持体1m<sup>2</sup>あたり0.5～1.5g含有することを特徴とする前記1に記載の熱現像感光材料。

【0014】3. 熱現像感光材料の支持体面と垂直な断面を電子顕微鏡観察した時、0.025μm<sup>2</sup>未満の投影面積を示す粒子の割合が有機銀塩粒子の全投影面積の70%以上を示し、且つ、0.2μm<sup>2</sup>以上の投影面積を示す粒子の割合が有機銀塩粒子の全投影面積の10%以下で、かつ、全投影面積の60%以上の有機銀塩粒子がアスペクト比3以上の平板状有機銀塩粒子であることを特徴とする前記1又は2に記載の熱現像感光材料。

【0015】4. 感光層の膜厚が3μm～19μmであり、感光性ハロゲン化銀粒子の平均球相当径が10nm以上55nm以下であり、且つ、該ハロゲン化銀粒子が感光層1μm<sup>3</sup>体積あたり平均5個以上であることを特徴とする前記1、2又は3に記載の熱現像感光材料。

【0016】5. 前記1～4に記載の熱現像感光材料を赤外レーザーで露光することを特徴とする画像記録方法。

【0017】6. 前記1～4に記載の熱現像感光材料の露光面と走査レーザー光のなす角度が実質的に垂直ではないレーザー走査露光機によって露光を行うことを特徴とする画像記録方法。

【0018】7. 前記1～4に記載の熱現像感光材料に画像を記録する際の走査レーザー光が縦マルチ方式であるレーザー走査露光機による露光を行うことを特徴とす

10

20

30

40

50

る画像記録方法。

【0019】8. 前記1～4に記載の熱現像感光材料を80℃以上200℃以下の温度で加熱することにより熱現像することを特徴とする画像形成方法。

【0020】レーザーイメージャー等に用いられる感光材料としてはレーザー露光に感度が高く、診断の為に高濃度の画像を形成する必要がある。しかしながら、これまでの熱現像感光材料においては、最高濃度領域においても、十分に画像として利用されない未現像の有機銀塩粒子が多くあり、銀利用効率が低いため全体の銀付き量でこれをカバーする等の必要がある他、銀量が増えることにより熱現像感光層が厚くなり画質の面でも劣化をまねいたり、画像を保存したときの画像の保存性にも悪影響を与えていた。

【0021】本発明者は、鋭意、検討を重ねた結果、印刷用感光材料において最高濃度向上剤として知られているビニル化合物を熱現像感光材料中に含有させることにより、今まで未現像のまま画像形成層中に残存している有機銀塩粒子を、減らし、高い濃度を得ることが出来た。このままビニル化合物を含有させるのみでは、最高濃度向上効果が著しいため、レーザーイメージャー用としての特性をもたせるために、中間濃度から足元にかけてハロゲン化銀粒子をカルコゲン増感又は貴金属増感を施すことにより、階調を整えることができる。これにより前記銀化合物の利用効率の向上と好ましい写真特性を得ることができる。

【0022】カルコゲン増感剤についてはカルコゲン増感を施した後の熱現像感光材料中に含まれるカルコゲン増感剤残基が色調剤としても作用するらしく、現像促進作用をもち、これも感光材料としての特性に好ましい効果をもたらすらしい。

【0023】又、この様な方法で最高濃度向上剤と化学増感剤を最適に組み合わせることにより印刷製版におけるイメージセッター用感光材料として好ましい写真特性と高い感度を得ることもできる。

【0024】まず、これら濃度の向上に効果のある前記一般式(1)で表される化合物について説明する。

【0025】一般式(1)で表される化合物において、Xは電子吸引性基を表すものとする。Wは水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、ヘテロ環基、ハロゲン原子、アシル基、チオアシル基、オキサリル基、オキシオキサリル基、チオオキサリル基、オキサモイル基、オキシカルボニル基、チオカルボニル基、カルバモイル基、チオカルバモイル基、スルホニル基、スルフィニル基、オキシスルホニル基、チオスルホニル基、スルファモイル基、オキシスルフィニル基、チオスルフィニル基、スルフィナモイル基、ホスホリル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヘテロ環オキシ基、メルカプト基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基、アミノ基、アル

キルアミノ基、アリールアミノ基、ヘテロアリールアミノ基、アシルアミノ基、オキシカルボニルアミノ基、スルホンアミド基、オキシスルホニルアミノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、ニトロ基、イミドイル基、N-アシルイミドイル基、N-スルホニルイミドイル基、ジシアノエチレン基、アンモニウム基、スルホニウム基、ホスホニウム基、ピリリウム基を表す。Rはハロゲン原子、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アルケニルオキシ基、アシルオキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基、アミノカルボニルオキシ基、メルカプト基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基、アルケニルチオ基、アシルチオ基、アルコキシカルボニルチオ基、アミノカルボニルチオ基、ヒドロキシ基又はメルカプト基の有機又は無機の塩、アミノ基、アルキルアミノ基、環状アミノ基、アシルアミノ基、オキシカルボニルアミノ基、ヘテロ環基、ウレイド基、スルホンアミド基を表す。XとW、XとRは、それぞれ互いに結合して環状構造を形成してもよい。

【0026】一般式(1)で表されるビニル化合物について説明する。Xの表す電子吸引性基とは、ハメットの置換基定数 $\sigma_p$ が正の値をとりうる置換基のことである。具体的には、置換アルキル基(ハロゲン置換アルキル等)、置換アルケニル基(シアノビニル等)、置換・未置換のアルキニル基(トリフルオロメチルアセチレニル、シアノアセチレニル等)、置換アリール基(シアノフェニル等)、置換・未置換のヘテロ環基(ピリジル、トリアジニル、ベンゾオキサゾリル等)、ハロゲン原子、アシル基(アセチル、トリフルオロアセチル、ホルミル等)、チオアセチル基(チオアセチル、チオホルミル等)、オキサリル基(メチルオキサリル等)、オキシオキサリル基(エトキサリル等)、チオオキサリル基(エチルチオオキサリル等)、オキサモイル基(メチルオキサモイル等)、オキシカルボニル基(エトキシカルボニル等)、カルボキシ基、チオカルボニル基(エチルチオカルボニル等)、カルバモイル基(メチルカルバモイル、フェニルカルバモイル等)、チオカルバモイル基(エチルチオカルバモイル、フェニルチオカルバモイル等)、スルホニル基(メタンスルホニル等)、スルフィニル基(メタンスルフィニル等)、オキシスルホニル基(エトキシスルホニル等)、チオスルホニル基(エチルチオスルホニル等)、スルファモイル基(スルファモイル、メチルスルファモイル等)、オキシスルフィニル基(メトキシスルフィニル等)、チオスルフィニル基(メチルチオスルフィニル等)、スルフィナモイル基(メチルスルフィナモイル等)、スフィナモイル基(メチルスルフィナモイル等)、ホスホリル基(ビス(エトキシ)-ホスフォリル等)、シアノ基、ニトロ基、イミドイル基(アセトイミドイル、N-フェニルアセトイミドイル等)、N-アシルイミドイル基(N-アセチルイ

10

20

30

40

50

ミドイル等)、N-スルホニルイミドイル基(N-メタン  
スルホニルイミドイル等)、ジシアノエチレン基

(2, 2-ジシアノエチレン等)、アンモニウム基、ス  
ルホニウム基、ホスホニウム基、ピリリウム基、インモ  
ニウム基が挙げられるが、アンモニウム基、スルホニウ  
ム基、ホスホニウム基、インモニウム基等が環を形成し  
たヘテロ環状のものも含まれる。 $\sigma p$  値として 0.30  
以上の置換基が特に好ましい。

【0027】Wとして表されるアルキル基としてはメチ  
ル、エチル、トリフルオロメチル等が、アルケニル基と  
してはビニル、ハロゲン置換ビニル、シアノビニル等  
が、アルキニル基としてはアセチレニル、シアノアセチ  
レニル等が、アリール基としてはニトロフェニル、シア  
ノフェニル、ペンタフルオロフェニル等が、ヘテロ環基  
としてはピリジル、ピリミジル、トリアジニル、スクシ  
ンイミド、テトラゾリル、トリアゾリル、イミダゾリ  
ル、ベンゾオキサゾリル等が挙げられる。

【0028】ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素  
原子、臭素原子、沃素原子等が、アシル基としては、ホ  
ルミル、アセチル、プロピオニル、シクロヘキサンカル  
ボニル等の無置換アルカノイルや、トリクロロアセチ  
ル、トリフロロアセチル、メチルチオアセチル等の置換  
アルカノイル、ベンゾイル、トリル、ジシアノベンゾイ  
ル等の置換ベンゾイルが、チオアシル基としては、チオ  
アセチル等の基が、オキサリル基としては、エチルオキ  
サリル、メチルオキサリル、ブチルオキサリル等の基  
が、オキシオキサリル基としては、エトキシオキサリ  
ル、メトキシエトキシオキサリル、2, 2, 3, 3-テ  
トラフルオロプロポキシオキサリル等の基が、チオオキ  
サリル基としては、エチルチオオキサリル等の基が、オ  
キサモイル基としては、エチルオキサモイル、メチルチ  
オエチルオキサモイル等の置換、未置換のオキサモイル  
基が、オキシカルボニル基としては、エトキシカルボニ  
ル、メチルチオエトキシカルボニル基等の置換、非置換  
の基が、チオカルボニル基としては、メチルチオカルボ  
ニル、エチルチオカルボニル等の基が挙げられる。

【0029】又、Wとして表されるカルバモイル基とし  
ては、置換されていてもよいメチルカルバモイル、エチ  
ルカルバモイル、フェニルカルバモイル、ピリジルカル  
バモイル、ピペリジニルカルバモイル等の基が、チオカル  
バモイル基としては、エチルチオカルバモイル、フェ  
ニルチオカルバモイル、ピペリジニルチオカルバモイル  
等の基が、スルホニル基としては、メタンスルホニル、  
エタンスルホニル、ブタンスルホニル、トリフルオロメ  
タンスルホニル等の基が、スルフィニル基としては、メ  
タンスルフィニル等の基が、オキシスルホニル基として  
は、メトキシスルフィニル、エトキシスルフィニル等の  
基が、チオスルホニル基としては、エチルチオスルフィ  
ニル等の基が、スルファモイル基としては、スルファモ  
イル、メチルスルファモイル等の基が、オキシスルフィ

ニル基としては、メトキシスルフィニル等の基が、チオ  
スルフィニル基としては、メチルチオスルフィニル等の  
基が、スルフィナモイル基としては、メチルスルフィナ  
モイル等の基が、ホスホリル基としては、ビス(エトキシ)  
-ホスフォリル等のアルコキシホスフォリル等の基  
が挙げられる。

【0030】又、Wとして表されるアルコキシ基として  
は、エトキシ、シクロヘキシルオキシ等の基、アリール  
オキシ基としては、フェノキシ等の基、ヘテロ環オキシ  
基としては、ピリジルオキシ等の基、メルカプト基、アル  
キルチオ基としては、エチルチオ、シクロヘキシルチ  
オ等の基、アリールチオ基としては、フェニルチオ等の  
基、ヘテロ環チオ基としては、ピリジルチオ等の基、ア  
ミノ基、アルキルアミノ基としては、ジメチルアミノ、  
2-クロロエチルアミノ、モルホリノ、ピロリジニル等  
の基、アリールアミノ基としては、アニリノ等の基、ヘ  
テロアリールアミノ基としては、ピリジルアミノ基、ベン  
ゾイミダゾリルアミノ等の基、アシルアミノ基として  
は、アセトアミド、トリフルオロアセトアミド、ヘプタ  
フルオロブタンアミド等の基、オキシカルボニルアミノ  
基としては、エトキシカルボニルアミノ等の基、ウレイ  
ド基としては、メチルウレイド、フェニルウレイド、p  
-シアノフェニルウレイド等の基、スルホンアミド基と  
しては、メタンスルホンアミド、トリフルオロメタン  
スルホンアミド等の基、オキシスルホニルアミノ基とし  
ては、エトキシスルホニルアミノ等の基、スルファモイル  
アミノ基としては、メチルスルファモイル、フェニルス  
ルファモイル、3-シアノ-4-クロロフェニルスル  
ファモイル等の基が挙げられる。

【0031】又、Wとして表されるイミドイル基として  
は、アセトイミドイル、N-フェニルアセトイミドイル  
等の基、N-アシルイミドイル基としては、N-アセチ  
ルアセトイミドイル、N-ホルミル-ホルムイミドイ  
ル、N-トリフルオロアセチル-トリフルオロアセトイ  
ミドイル等の基、N-スルホニルイミドイル基として  
は、N-メタンスルホニルアセトイミドイル、N-トリ  
フルオロメチルスルホニル-ホルムイミドイル等の基、  
ジシアノエチレン基としては、2, 2-ジシアノエチレ  
ン、2, 2-ジシアノ-1-メチルエチレン、2, 2-  
ジシアノ-1-トリフルオロメチルエチレン、1, 2,  
2-トリシアノエチレン等の基、アンモニウム基として  
は、トリメチルアンモニオ、ピリジニオ等の基、及び2  
-ピリジニオ基、2-イミダゾリオ基等の基、スルホニ  
ウム基としては、ジメチルスルホニオ基等の基、ホスホ  
ニウム基としては、トリフェニルホスホニオ基等の基、  
ピリリウム基としては、2-ピラニオ基等の基が挙げら  
れる。このうち、Wとしては $\sigma p$  値が正の電子吸引性基  
が好ましく、更にはその値が 0.30 以上のものが好ま  
しい。

【0032】Rはハロゲン原子(弗素原子、塩素原子、

臭素原子等)、ヒドロキシ基、アルコキシ基(メトキシ基、エトキシ基等)、アリールオキシ基(フェノキシ基、p-メトキシフェノキシ基、o-クロルフェノキシ基等)、ヘテロ環オキシ基(ピリジルオキシ基等)、アルケニルオキシ基(アリルオキシ基等)、アシルオキシ基(アセトキシ基、プロピオニルオキシ基、ベンゾイルオキシ基等)、アルコキシカルボニルオキシ基(エトキシカルボニルオキシ基、ブトキシカルボニルオキシ基等)、アミノカルボニルオキシ基(エチルカルバモイルオキシ基、プロピルカルバモイルオキシ基、フェニルカルバモイルオキシ基等)、メルカプト基、アルキルチオ基(メチルチオ基、ブチルチオ基等)、アリールチオ基(フェニルチオ基、p-メトキシフェニルチオ基、p-クロルフェニル基等)、ヘテロ環チオ基(ピリジルチオ基等)、アルケニルチオ基(アリルチオ基等)、アシルチオ基(アセチルチオ基等)、アルコキシカルボニルチオ基(メトキシカルボニルチオ基、エトキシカルボニルチオ基等)、アミノカルボニルチオ基(エチルカルバモイルチオ基、プロピルカルバモイルチオ基、フェニルカルバモイルチオ基等)、ヒドロキシ基又はメルカプト基の有機又は無機の塩(例えば、ナトリウム塩、カリウム塩、銀塩等)、アミノ基、アルキルアミノ基(ジメチルアミノ、2-クロルエチルアミノ、モルホリノ、ピロリジニル等の基)、環状アミノ基(例えば、ピロリジノ基)、アシルアミノ基(アセトアミド、トリフルオロアセトアミド、ヘptaフルオロブタンアミド等)、オキシカルボニルアミノ基(エトキシカルボニルアミノ等)、ヘテロ環基(5~3員の含窒素ヘテロ環、例えばベンツ

トリアゾリル基、イミダゾリル基、トリアゾリル基、テトラゾリル基等)、ウレイド基(メチルウレイド、フェニルウレイド、p-シアノフェニルウレイド等)、スルホンアミド基(メタンスルホンアミド、トリフルオロメタンスルホンアミド等)を表す。XとW、XとRは、それぞれ互いに結合して環状構造を形成してもよい(XとWが形成する環としては、例えばピラゾロン、ピラゾリジノン、シクロペンタンジオン、 $\beta$ -ケトラクトン、 $\beta$ -ケトラクタム等が挙げられる)。

10 【0033】また、前記Rの置換基の内では、ヒドロキシ基、メルカプト基、アルコキシ基、アルキルチオ基、ハロゲン原子、ヒドロキシ基又はメルカプト基の有機又は無機の塩、例えば、ナトリウム塩、カリウム塩、銀塩等、また、ヘテロ環基の中では、5~6員の含窒素ヘテロ環、例えばベンツトリアゾリル基、イミダゾリル基、トリアゾリル基、テトラゾリル基等が好ましくは挙げられ、更に好ましくはヒドロキシ基、アルコキシ基、ヒドロキシ基又はメルカプト基の有機又は無機の塩、ヘテロ環基が挙げられ、特に好ましくはヒドロキシ基、ヒドロキシ基又はメルカプト基の有機又は無機の塩が挙げられる。

20 【0034】また上記X及びWの置換基の内、置換基中にチオエーテル結合を有するものが好ましい。

【0035】次に一般式(1)で表される化合物の具体例を以下に示すが、これらに限定されるものではない。

【0036】

【化3】

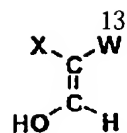
11

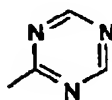
X \ W	-COCH <sub>3</sub>	-COCF <sub>3</sub>	-CO--CN	-CHO	-COCH <sub>2</sub> SCH <sub>3</sub>
-COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	1-1	2-1	3-1	4-1	5-1
-COCOOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	1-2	2-2	3-2	4-2	5-2
-COCF <sub>3</sub>	1-3	2-3	3-3	4-3	5-3
-SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	1-4	2-4	3-4	4-4	5-4
-CHO	1-5	-	3-5	4-5	5-5
-COCH <sub>3</sub>	1-6	-	3-6	-	5-6
-COCH <sub>2</sub> SCH <sub>3</sub>	-	-	3-7	-	5-7
-SO <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	1-7	2-5	3-8	4-6	5-8
	1-8	2-6	3-9	4-7	5-9
-COOCH <sub>2</sub>   CH <sub>2</sub> SCH <sub>3</sub>	1-9	2-7	3-10	4-8	5-10
-COCOCH <sub>2</sub>   CH <sub>2</sub> SCH <sub>3</sub>	1-10	2-8	3-11	4-9	5-11
-COCONHCH <sub>2</sub>   CH <sub>2</sub> SCH <sub>3</sub>	1-11	2-9	3-12	4-10	5-12

【0037】

【化4】

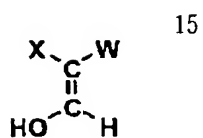


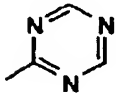


<div style="display: inline-block; vertical-align: middle;">X</div> <div style="display: inline-block; vertical-align: middle; margin-left: 10px;">W</div>	-COCOCH <sub>3</sub>	-COCOOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-COCOSC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
-COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	6-1	7-1	8-1
-COCOOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	6-2	7-2	8-2
-COCH <sub>3</sub>	6-3	—	8-3
-COCF <sub>3</sub>	6-4	—	8-4
-SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	6-5	7-3	8-5
-SO <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	6-6	7-4	8-6
-CHO	6-7	—	8-7
-COCH <sub>2</sub> SCH <sub>3</sub>	6-8	—	8-8
	6-9	7-5	8-9
-COOCH <sub>2</sub>   CH <sub>2</sub> SCH <sub>3</sub>	6-10	7-6	8-10
-COCOCH <sub>2</sub>   CH <sub>2</sub> SCH <sub>3</sub>	6-11	7-7	8-11
-COCONHCH <sub>2</sub>   CH <sub>2</sub> SCH <sub>3</sub>	6-12	7-8	8-12

【0038】

【化5】



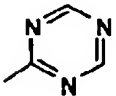
$\begin{array}{c} \text{X} \\ \text{W} \end{array}$	$-\text{COCONHCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_3$	$\begin{array}{c} \text{S} \\ \parallel \\ -\text{CCH}_3 \end{array}$	$-\text{COOC}_2\text{H}_5$	$-\text{COSC}_2\text{H}_5$
$-\text{COOC}_2\text{H}_5$	9-1	10-1	11-1	12-1
$-\text{COCOOC}_2\text{H}_5$	9-2	10-2	—	12-2
$-\text{COCH}_3$	—	10-3	—	12-3
$-\text{COCF}_3$	—	10-4	—	12-4
$-\text{SO}_2\text{CH}_3$	9-3	10-5	11-2	12-5
$-\text{SO}_2\text{CF}_3$	9-4	10-6	11-3	12-6
$-\text{CHO}$	—	10-7	—	12-7
$-\text{COCH}_2\text{SCH}_3$	—	10-8	—	12-8
	9-5	10-9	11-4	12-9
$-\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_3$	9-6	10-10	11-5	12-10
$-\text{COCOCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_3$	9-7	10-11	11-6	12-11
$-\text{COCONHCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_3$	9-8	10-12	—	12-12

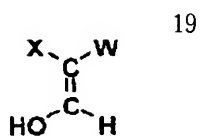
【0039】

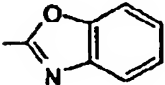
【化6】

17

$$\begin{array}{c} \text{X} \quad \text{W} \\ \diagdown \quad / \\ \text{C} \\ || \\ \text{HO}-\text{C}-\text{H} \end{array}$$

$\begin{array}{c} \text{X} \\ \diagdown \\ \text{W} \end{array}$	$-\text{CONH}-\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$	$-\text{CSNH}-\text{C}_4\text{H}_3\text{N}_2$	$-\text{SO}_2\text{CH}_3$
$-\text{COOC}_2\text{H}_5$	13-1	14-1	15-1
$-\text{COCOOC}_2\text{H}_5$	13-2	14-2	15-2
$-\text{COCH}_3$	13-3	14-3	—
$-\text{COCF}_3$	13-4	14-4	—
$-\text{SO}_2\text{CH}_3$	13-5	14-5	15-3
$-\text{SO}_2\text{CF}_3$	13-6	14-6	15-4
$-\text{CHO}$	13-7	14-7	—
$-\text{COCH}_2\text{SCH}_3$	13-8	14-8	—
	13-9	14-9	15-5
$-\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_3$	13-10	14-10	15-6
$-\text{COCOOCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_3$	13-11	14-11	15-7
$-\text{COCONHCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_3$	13-12	14-12	15-8



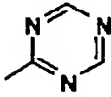
$\begin{array}{c} \text{X} \backslash \text{W} \\ \text{X} \end{array}$	$-\text{SO}_2\text{CF}_3$	$-\text{SOCH}_3$	$-\text{SO}_2\text{OCH}_3$	$-\text{SO}_2\text{SCH}_3$	$-\text{SO}_2\text{NH}_2$
$-\text{COOC}_2\text{H}_5$	—	17-1	18-1	19-1	20-1
$-\text{COCOOC}_2\text{H}_5$	—	17-2	18-2	19-2	20-2
$-\text{COCH}_3$	—	17-3	18-3	19-3	20-3
$-\text{COCF}_3$	—	17-4	18-4	19-4	20-4
$-\text{SO}_2\text{CH}_3$	—	17-5	18-5	19-5	20-5
$-\text{SO}_2\text{CF}_3$	—	17-6	18-6	19-6	20-6
$-\text{CHO}$	—	17-7	18-7	19-7	20-7
$-\text{COCH}_2\text{SCH}_3$	—	17-8	18-8	19-8	20-8
	16-1	17-9	18-9	19-9	20-9
$-\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_3$	—	17-10	18-10	19-10	20-10
$-\text{COCOCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_3$	—	17-11	18-11	19-11	20-11
$-\text{COCONHCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_3$	16-2	17-12	18-12	19-12	20-12

【0041】

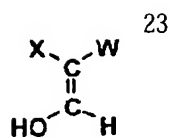
【化8】



21

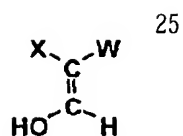
$$\begin{array}{c} \text{X}-\text{C}=\text{W} \\ \text{HO}-\text{C}-\text{H} \end{array}$$

X \ W					
	$-\text{SOCH}_3$	$-\text{SSC}_2\text{H}_5$	$-\text{SNHCH}_3$	$-\text{POC}_2\text{H}_5$ $\text{OC}_2\text{H}_5$	$-\text{NO}_2$
$-\text{COOCF}_2$ $\text{CF}_2\text{H}$	21-1	22-1	23-1	24-1	25-1
$-\text{COCOOCH}_2\text{CF}_2$ $\text{CF}_2\text{H}$	21-2	22-2	23-2	24-2	25-2
$-\text{COCH}_3$	21-3	22-3	23-3	24-3	25-3
$-\text{COCF}_3$	21-4	22-4	23-4	24-4	25-4
$-\text{SO}_2\text{CH}_3$	21-5	22-5	23-5	24-5	25-5
$-\text{SO}_2\text{CF}_3$	21-6	22-6	23-6	24-6	25-6
$-\text{CHO}$	21-7	22-7	23-7	24-7	25-7
$-\text{COCH}_2\text{SCH}_3$	21-8	22-8	23-8	24-8	25-8
	21-9	22-9	23-9	24-9	25-9
$-\text{COOCH}_2$ $\text{CH}_2\text{SCH}_3$	21-10	22-10	23-10	24-10	25-10
$-\text{COCOOCH}_2$ $\text{CH}_2\text{SCH}_3$	21-11	22-11	23-11	24-11	25-11
$-\text{COCONHCH}_2$ $\text{CH}_2\text{SCH}_3$	21-12	22-12	23-12	24-12	25-12

22



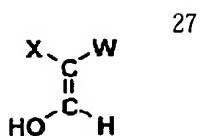
X \ W		$\text{COCH}_3$	$\text{CHO}$	$\text{COCF}_3$	$\text{SO}_2\text{CH}_3$
	$\text{N}=\text{CCH}_3$	$\text{N}=\text{CCH}_3$	$\text{N}=\text{CH}$	$\text{N}=\text{CCF}_3$	$\text{N}=\text{CCH}_3$
$-\text{COOC}_2\text{H}_5$	26-1	27-1	28-1	29-1	30-1
$-\text{COCOOC}_2\text{H}_5$	26-2	27-2	28-2	29-2	30-2
$-\text{COCH}_3$	26-3	27-3	28-3	29-3	30-3
$-\text{COCF}_3$	26-4	27-4	28-4	29-4	30-4
$-\text{SO}_2\text{CH}_3$	26-5	27-5	28-5	29-5	30-5
$-\text{SO}_2\text{CF}_3$	26-6	27-6	28-6	29-6	30-6
$-\text{CHO}$	26-7	27-7	28-7	29-7	30-7
 $\text{N}=\text{CCH}_3$	26-8	27-8	28-8	29-8	30-8
$\text{COCH}_3$ $\text{N}=\text{CCH}_3$	—	27-9	28-9	29-9	30-9
$\text{CHO}$ $\text{N}=\text{CH}$	—	—	28-10	29-10	30-10
$\text{SO}_2\text{CH}_3$ $\text{N}=\text{CCH}_3$	—	—	—	29-11	30-11

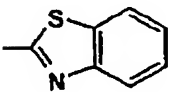


X \ W	W	$\text{SO}_2\text{-CF}_3$	$\text{NC}-\text{C}(\text{CN})=\text{C}-\text{H}$	$\text{NC}-\text{C}(\text{CN})=\text{C}-\text{CH}_3$	$\text{NC}-\text{C}(\text{CN})=\text{C}-\text{CF}_3$	$\text{NC}-\text{C}(\text{CN})=\text{C}-\text{CN}$
		$\text{N}=\text{C}-\text{H}$	$\text{N}=\text{C}-\text{H}$	$\text{N}=\text{C}-\text{CH}_3$	$\text{N}=\text{C}-\text{CF}_3$	$\text{N}=\text{C}-\text{CN}$
$-\text{COOC}_2\text{H}_5$		31-1	32-1	33-1	34-1	35-1
$-\text{COCOOC}_2\text{H}_5$		31-2	32-2	33-2	34-2	35-2
$-\text{COCH}_3$		31-3	32-3	33-3	34-3	35-3
$-\text{COCF}_3$		31-4	32-4	33-4	34-4	35-4
$-\text{CHO}$		31-5	32-5	33-5	34-5	35-5
$-\text{SO}_2\text{CH}_3$		31-6	32-6	33-6	34-6	35-6
$-\text{SO}_2\text{CF}_3$		31-7	32-7	33-7	34-7	35-7
$\text{NC}-\text{C}(\text{CN})=\text{C}-\text{H}$		31-8	32-8	33-8	34-8	35-8
$\text{NC}-\text{C}(\text{CN})=\text{C}-\text{CH}_3$		31-9	—	33-9	34-9	35-9
$\text{NC}-\text{C}(\text{CN})=\text{C}-\text{CF}_3$		31-10	—	—	34-10	35-10
$\text{NC}-\text{C}(\text{CN})=\text{C}-\text{CN}$		31-11	—	—	—	35-11

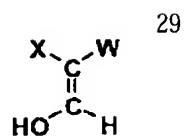
【0044】

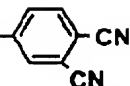
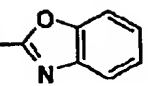
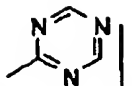
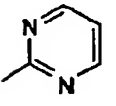
【化11】



$\begin{array}{c} \text{X} \\ \text{W} \end{array}$	$-\text{CF}_3$	$-\text{CH}=\text{CHCN}$	$-\text{CH}=\text{CHCHO}$	$-\text{C}\equiv\text{CCF}_3$	$-\text{C}\equiv\text{CCN}$
$-\text{COOC}_2\text{H}_5$	36-1	37-1	38-1	39-1	40-1
$-\text{COCOC}_2\text{H}_5$	36-2	37-2	38-2	39-2	40-2
$-\text{COCF}_3$	36-3	37-3	38-3	39-3	40-3
$-\text{SO}_2\text{CH}_3$	36-4	37-4	38-4	39-4	40-4
$-\text{COCH}_3$	36-5	37-5	38-5	39-5	40-5
$-\text{SO}_2\text{CF}_3$	36-6	37-6	38-6	39-6	40-6
$-\text{CHO}$	36-7	37-7	38-7	39-7	40-7
$-\text{COCH}_2\text{SCH}_3$	36-8	37-8	38-8	39-8	40-8
	36-9	37-9	38-9	39-9	40-9
$-\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_3$	36-10	37-10	38-10	39-10	40-10
$-\text{COCOOCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_3$	36-11	37-11	38-11	39-11	40-11
$-\text{COCONHCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_3$	36-12	37-12	38-12	39-12	40-12

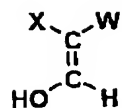


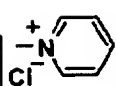
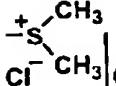
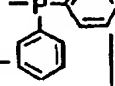
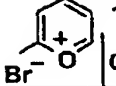
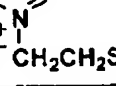
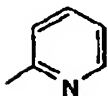


X	W				
				Cl	H
-COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	41-1	42-1	43-1	44-1	45-1
-COCOOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	41-2	42-2	43-2	44-2	45-2
-COCH <sub>3</sub>	41-3	42-3	—	44-3	45-3
-COCF <sub>3</sub>	41-4	42-4	—	44-4	45-4
-SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	41-5	42-5	43-3	44-5	45-5
-SO <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	41-6	—	43-4	44-6	45-6
-CHO	41-7	42-6	—	44-7	45-7
-COCH <sub>2</sub> SCH <sub>3</sub>	41-8	42-7	—	44-8	45-8
	41-9	42-8	43-5	44-9	45-9
-COOCH <sub>2</sub>   CH <sub>2</sub> SCH <sub>3</sub>	41-10	42-9	43-6	44-10	45-10
-COCOCH <sub>2</sub>   CH <sub>2</sub> SCH <sub>3</sub>	41-11	42-10	43-7	44-11	45-11
-COCONHCH <sub>2</sub>   CH <sub>2</sub> SCH <sub>3</sub>	41-12	42-11	43-8	44-12	45-12

【0046】

【化13】






X	W				
					
-COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	46-1	47-1	48-1	49-1	50-1
-COCOOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	46-2	47-2	48-2	49-2	50-2
-COCH <sub>3</sub>	46-3	47-3	48-3	49-3	50-3
-COCF <sub>3</sub>	46-4	47-4	48-4	49-4	50-4
-SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	46-5	47-5	48-5	49-5	50-5
-SO <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	46-6	47-6	48-6	49-6	50-6
-CHO	46-7	47-7	48-7	49-7	50-7
-COCH <sub>2</sub> SCH <sub>3</sub>	46-8	47-8	48-8	49-8	50-8
	46-9	47-9	48-9	49-9	50-9
-COOCH <sub>2</sub>   CH <sub>2</sub> SCH <sub>3</sub>	46-10	47-10	48-10	49-10	50-10
-COCOCH <sub>2</sub>   CH <sub>2</sub> SCH <sub>3</sub>	46-11	47-11	48-11	49-11	50-11
-COCONHCH <sub>2</sub>   CH <sub>2</sub> SCH <sub>3</sub>	46-12	47-12	48-12	49-12	50-12

33

$$\begin{array}{c} \text{X}-\text{C}-\text{W} \\ \parallel \\ \text{HO}-\text{C}-\text{H} \end{array}$$

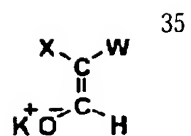
$$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{N}^+-\text{CH}_3 \\ \parallel \\ \text{C}-\text{CH}_3 \end{array}$$

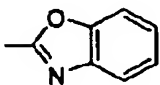
$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{N} \\ | \\ \text{C} \\ | \\ \text{N}^+-\text{CH}_3 \end{array}$$

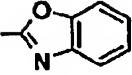
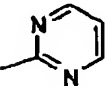
X	W	Cl <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>
-COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	51-1	52-1	
-COCOOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	51-2	52-2	
-COCH <sub>3</sub>	51-3	52-3	
-COCCl <sub>3</sub>	51-4	52-4	
-SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	51-5	52-5	
-SO <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	51-6	52-6	
-CHO	51-7	52-7	
-COCH <sub>2</sub> S- 	51-8	52-8	
 -	51-9	52-9	
-COOCH <sub>2</sub>   CH <sub>2</sub> SC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	51-10	52-10	
-COCOCH <sub>2</sub>   CH <sub>2</sub> SC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	51-11	52-11	
-COCONHCH <sub>2</sub>   CH <sub>2</sub> S- 	51-12	52-12	

【0048】

【化15】

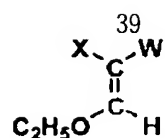


$\begin{array}{c} \text{X} \\ \text{W} \end{array}$	$-\text{COCH}_3$	$-\text{COCF}_3$	$-\text{CHO}$	$-\text{COCH}_2\text{SCH}_3$	$-\text{SO}_2\text{CH}_3$
$-\text{COOC}_2\text{H}_5$	53-1	54-1	55-1	56-1	57-1
$-\text{COCOOC}_2\text{H}_5$	53-2	54-2	55-2	56-2	57-2
$-\text{COCH}_3$	53-3	54-3	55-3	56-3	57-3
$-\text{COCF}_3$	—	54-4	55-4	56-4	57-4
$-\text{CHO}$	—	—	55-5	56-5	57-5
$-\text{SO}_2\text{CH}_3$	—	—	—	56-6	57-6
$-\text{SO}_2\text{CF}_3$	53-4	54-5	55-6	56-7	57-7
$-\text{COCH}_2\text{SCH}_3$	—	—	—	56-8	—
	53-5	54-6	55-7	56-9	57-8
$-\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_3$	53-6	54-7	55-8	56-10	57-9
$-\text{COCOCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_3$	53-7	54-8	55-9	56-11	57-10
$-\text{COCONHCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_3$	53-8	54-9	55-10	56-12	57-11

$\begin{array}{c} \text{X}-\text{C}-\text{W} \\ \parallel \\ \text{Na}^+ \text{O}-\text{C}-\text{H} \end{array}$						
X \ W		$-\text{SO}_2\text{CF}_3$	$\begin{array}{c} \text{COCH}_3 \\   \\ \text{N} \\    \\ -\text{CCH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{SO}_2\text{CH}_3 \\   \\ \text{N} \\    \\ -\text{CCH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{NC}-\text{C}-\text{CN} \\    \\ \text{C}-\text{CH}_3 \end{array}$	
$-\text{COOC}_2\text{H}_5$		58-1	59-1	60-1	61-1	62-1
$-\text{COCOOC}_2\text{H}_5$		58-2	59-2	60-2	61-2	62-2
$-\text{COCH}_3$		—	59-3	60-3	61-3	—
$-\text{COCF}_3$		—	59-4	60-4	61-4	—
$-\text{CHO}$		—	59-5	60-5	61-5	—
$-\text{SO}_2\text{CH}_3$		—	59-6	60-6	61-6	—
$-\text{SO}_2\text{CF}_3$		58-3	59-7	60-7	61-7	62-3
$-\text{COCH}_2\text{SCH}_3$		58-4	59-8	60-8	61-8	—
		58-5	59-9	60-9	61-9	62-4
$\begin{array}{c} -\text{COOCH}_2 \\   \\ \text{CH}_2\text{SCH}_3 \end{array}$		58-6	59-10	60-10	61-10	62-5
$\begin{array}{c} -\text{COCOCH}_2 \\   \\ \text{CH}_2\text{SCH}_3 \end{array}$		58-7	59-11	60-11	61-11	62-6
$\begin{array}{c} -\text{COCONHCH}_2 \\   \\ \text{CH}_2\text{SCH}_3 \end{array}$		58-8	59-12	60-12	61-12	62-7

【0050】

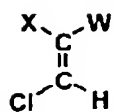
【化17】




X \ W	-COCCl <sub>3</sub>	-COCF <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> H	-CHO	-COCH <sub>2</sub> SCH <sub>3</sub>
-COOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> SCH <sub>3</sub>	63-1	64-1	65-1	66-1
-COCOOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> SCH <sub>3</sub>	63-2	64-2	65-2	66-2
-COCF <sub>3</sub>	63-3	64-3	65-3	66-3
-CHO	63-4	64-4	65-4	66-4
-SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	63-5	64-5	65-5	66-5
-SO <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	63-6	64-6	65-6	66-6
-COCH <sub>2</sub> SCH <sub>3</sub>	63-7	64-7	65-7	66-7

【0051】

\* \* 【化18】



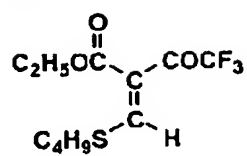
X \ W	-COCF <sub>3</sub>	-CHO	-COCH <sub>2</sub> SCH <sub>3</sub>	NC-C(CN)=C-CH <sub>3</sub>	COCH <sub>3</sub> N=C(C)=C-CH <sub>3</sub>	
-COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	67-1	67-2	-	67-4	67-6	-
-COCH <sub>2</sub> SCH <sub>3</sub>	-	-	67-3	-	-	-
-COCH <sub>3</sub>	-	-	-	-	-	67-5

【0052】

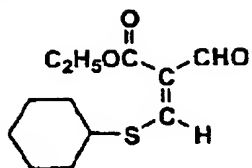
【化19】

41

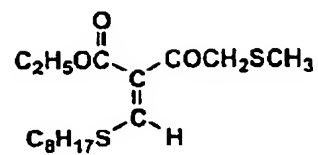
68-1



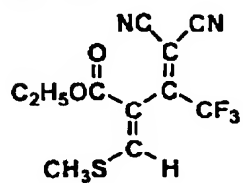
68-2



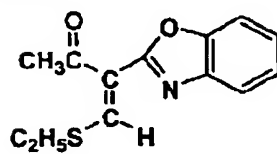
68-3



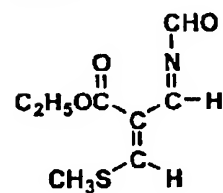
68-4



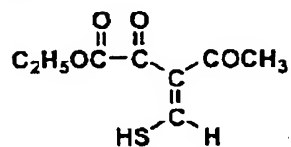
68-5



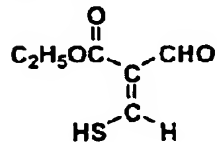
68-6



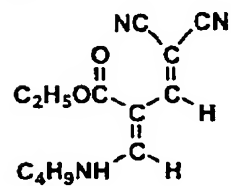
69-1



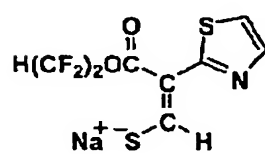
69-2



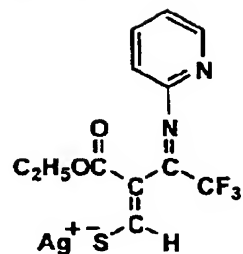
70-1

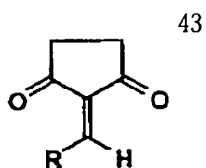


71-1



71-2

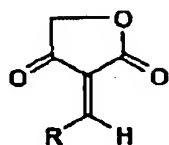





\* 【0054】  
【化21】

R:    —OH       72-1  
      —OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>   72-4  
      —SCH<sub>3</sub>    72-7

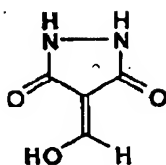
\*10



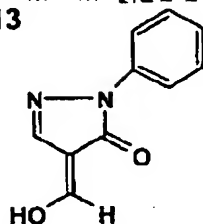
R:    —OH       72-2  
      —O<sup>-</sup>Na<sup>+</sup>   72-3  
      —OCH<sub>3</sub>   72-5  
      —O<sup>-</sup>Ag<sup>+</sup>   72-6  
      —SC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>   72-8  
      —S<sup>-</sup>K<sup>+</sup>    72-9  
      —N    72-10  
      —Cl       72-11

【0055】

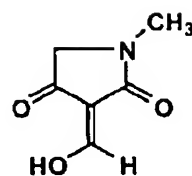
72-12



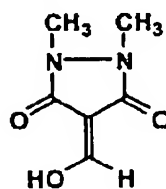
72-13   ※ ※ 【化22】



72-14



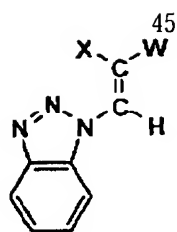
72-15



【0056】

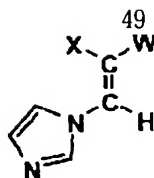
【化23】





<div style="display: inline-block; text-align: center;"> <div style="border-bottom: 1px solid black; width: 100px; height: 10px; margin-bottom: 5px;"></div> <div style="display: flex; justify-content: space-between; width: 100px;"> <span>X</span> <span>W</span> </div> </div>	-COCH <sub>3</sub>	-COCF <sub>3</sub>	-CHO	-COCH <sub>2</sub> SCH <sub>3</sub>	-SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
-COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	73-1	74-1	75-1	76-1	77-1
-COCOOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	73-2	74-2	75-2	76-2	77-2
-COCH <sub>3</sub>	73-3	74-3	75-3	76-3	77-3
-COCF <sub>3</sub>	—	74-4	75-4	76-4	77-4
-CHO	—	—	75-5	76-5	77-5
-SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	—	—	—	76-6	77-6
-SO <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	73-4	74-5	75-6	76-7	77-7
-COCH <sub>2</sub> SCH <sub>3</sub>	—	—	—	76-8	—
	73-5	74-6	75-7	76-9	77-8
-COOCH <sub>2</sub>   CH <sub>2</sub> SCH <sub>3</sub>	73-6	74-7	75-8	76-10	77-9
-COCOCH <sub>2</sub>   CH <sub>2</sub> SCH <sub>3</sub>	73-7	74-8	75-9	76-11	77-10
-COCONHCH <sub>2</sub>   CH <sub>2</sub> SCH <sub>3</sub>	73-8	74-9	75-10	76-12	77-11

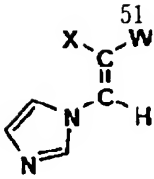
X \ W					
-COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	78-1	79-1	80-1	81-1	82-1
-COCOOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	78-2	79-2	80-2	81-2	82-2
-COCH <sub>3</sub>	-	79-3	80-3	81-3	-
-COCF <sub>3</sub>	-	79-4	80-4	81-4	-
-CHO	-	79-5	80-5	81-5	-
-SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	-	79-6	80-6	81-6	-
-SO <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	78-3	79-7	80-7	81-7	82-3
-COCH <sub>2</sub> SCH <sub>3</sub>	78-4	79-8	80-8	81-8	-
	78-5	79-9	80-9	81-9	82-4
-COOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> SCH <sub>3</sub>	78-6	79-10	80-10	81-10	82-5
-COCOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> SCH <sub>3</sub>	78-7	79-11	80-11	81-11	82-6
-COCONHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> SCH <sub>3</sub>	78-8	79-12	80-12	81-12	82-7

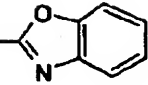
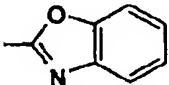


X \ W	-COCH <sub>3</sub>	-COCF <sub>3</sub>	-CHO	-COCH <sub>2</sub> SCH <sub>3</sub>	-SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
-COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	83-1	84-1	85-1	86-1	87-1
-COCOOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	83-2	84-2	85-2	86-2	87-2
-COCH <sub>3</sub>	83-3	84-3	85-3	86-3	87-3
-COCF <sub>3</sub>	-	84-4	85-4	86-4	87-4
-CHO	-	-	85-5	86-5	87-5
-SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	-	-	-	86-6	87-6
-SO <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	83-4	84-5	85-6	86-7	87-7
-COCH <sub>2</sub> SCH <sub>3</sub>	-	-	-	86-8	-
	83-5	84-6	85-7	86-9	87-8
-COOCH <sub>2</sub>   CH <sub>2</sub> SCH <sub>3</sub>	83-6	84-7	85-8	86-10	87-9
-COCOCH <sub>2</sub>   CH <sub>2</sub> SCH <sub>3</sub>	83-7	84-8	85-9	86-11	87-10
-COCONHCH <sub>2</sub>   CH <sub>2</sub> SCH <sub>3</sub>	83-8	84-9	85-10	86-12	87-11

【0059】

【化26】

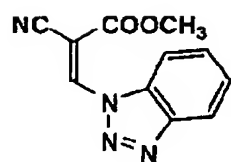


X \ W					
		$-\text{SO}_2\text{CF}_3$	$\begin{array}{c} \text{COCH}_3 \\   \\ \text{N} \\   \\ -\text{CH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{SO}_2\text{CH}_3 \\   \\ \text{N} \\   \\ -\text{CH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{NC} \quad \text{CN} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \\   \\ \text{H} \end{array}$
$-\text{COOC}_2\text{H}_5$	92-1	88-1	89-1	90-1	91-1
$-\text{COCOOC}_2\text{H}_5$	92-2	88-2	89-2	90-2	91-2
$-\text{COCH}_3$	—	—	89-3	90-3	91-3
$-\text{COCF}_3$	—	—	89-4	90-4	91-4
$-\text{CHO}$	—	—	89-5	90-5	91-5
$-\text{SO}_2\text{CH}_3$	—	—	89-6	90-6	91-6
$-\text{SO}_2\text{CF}_3$	92-3	88-3	89-7	90-7	91-7
$-\text{COCH}_2\text{SCH}_3$	—	88-4	89-8	90-8	91-8
	92-4	88-5	89-9	90-9	91-9
$\begin{array}{c} -\text{COOCH}_2 \\   \\ \text{CH}_2\text{SCH}_3 \end{array}$	92-5	88-6	89-10	90-10	91-10
$\begin{array}{c} -\text{COCOCH}_2 \\   \\ \text{CH}_2\text{SCH}_3 \end{array}$	92-6	88-7	89-11	90-11	91-11
$\begin{array}{c} -\text{COCONHCH}_2 \\   \\ \text{CH}_2\text{SCH}_3 \end{array}$	92-7	88-8	89-12	90-12	91-12

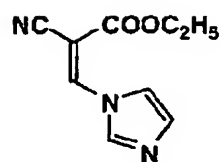
53

54

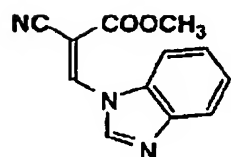
(1)



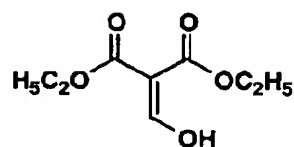
(2)



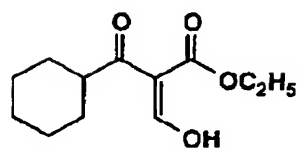
(3)



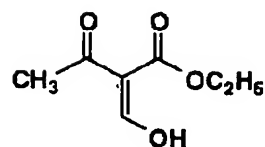
(4)



(5)



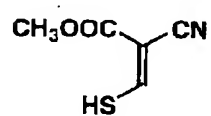
(6)



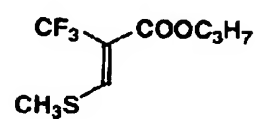
【0061】

\* \* 【化28】

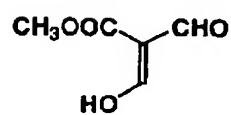
(7)



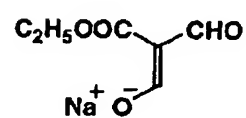
(8)



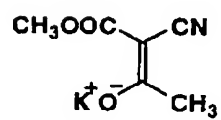
(9)



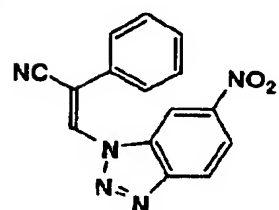
(10)



(11)

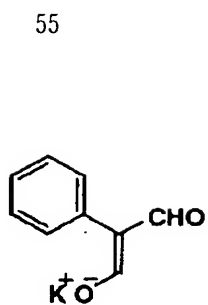


(12)

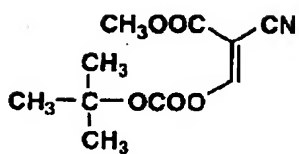


【0062】

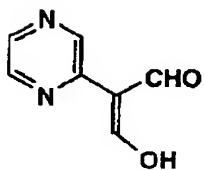
(13)



(15)



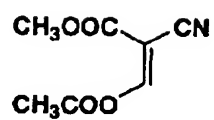
(17)



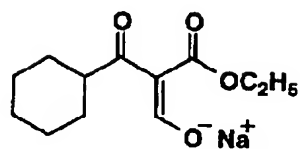
【0063】

(29)

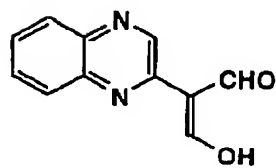
\* \* 【化29】  
(14)



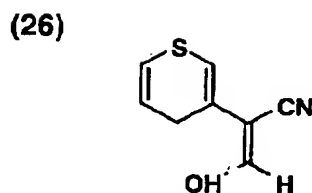
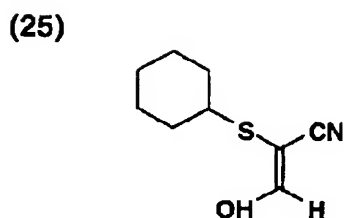
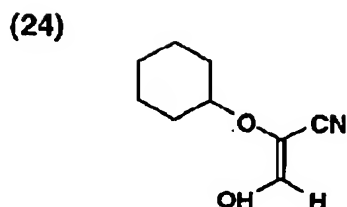
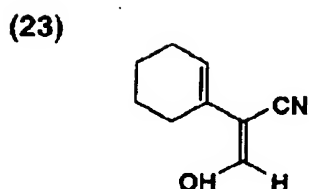
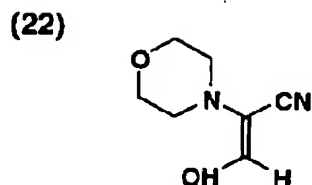
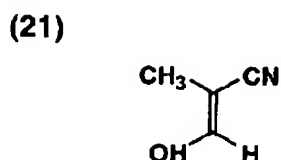
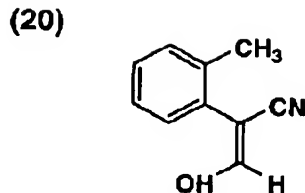
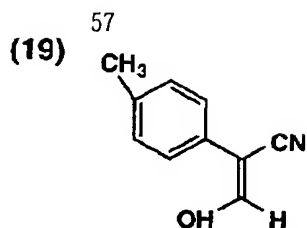
(16)



(18)



【化30】



【0064】一般式(1)で表される化合物の添加層は、ハロゲン化銀を含む感光層及び／又は感光層に隣接した層である。また添加量はハロゲン化銀粒子の粒径、ハロゲン組成、化学増感の程度、抑制剤の種類等により最適量は様ではないが、ハロゲン化銀1モル当たり $10^{-6}$ モル～ $10^{-1}$ モル程度、特に $10^{-5}$ モル～ $10^{-2}$ モルの範囲が好ましい。これらはハロゲン化銀粒子形成時から塗布までの任意の時期に感光材料中に添加できる。

【0065】これら一般式(1)で表される化合物は、適当な有機溶媒、例えばアルコール類(メタノール、エタノール、プロパノール、フッ素化アルコール)、ケトン類(アセトン、メチルエチルケトン)、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、メチルセルソルブなどに溶解して用いることができる。また、既に良く知られている乳化分散法によって、ジブチルフタレート、トリクレジルフォスフェート、グリセリルトリアセテートあるいはジエチルフタレートなどのオイル、酢酸エチルやシクロヘキサノンなどの補助溶媒を用いて溶解し、機械的に乳化分散物を作製して用いることができる。あるいは固体分散法として知られている方法によって、ビニル化合物の粉末を水の中にボールミル、コロイドミル、

30 あるいは超音波によって分散して用いることもできる。

【0066】これらの化合物は、やはり硬調化剤として知られているヒドラジン誘導体と併用して用いてもよく、例えば、特開平7-104426号公報に記載の一般式(H)及び一般式(Ha)で表される化合物で、具体的には同公報8頁～15頁に記載の化合物H-1からH-44に記載されたもの等を併用して用いることも出来る。

【0067】次に、本発明に用いられる一般式(2)で表されるカルコゲン化合物について説明する。

40 【0068】本発明に係るカルコゲン原子を含有する有機増感剤としては、特開昭60-150046号、特開平4-109240号、特開平11-218874号等の明細書に開示されている種々の構造を有する有機増感剤を用いることができるが、前記の一般式(2)で示される化合物の少なくとも1種を用いることが好ましい。

【0069】式中、 $A^1$ はハロゲン化銀に吸着可能な基を含む原子群を表し、 $L^1$ は2価の連結基を表し、 $Z^1$ は不安定カルコゲン原子部位を含む原子群を表し、 $W^1$ 、 $W^2$ 及び $W^3$ はカルボン酸基、スルホン酸基、スルフィン酸基、リン酸基、亜リン酸基及びホウ酸基を表す。m1

50

は0又は1を表し、 $n1$ は1～3の整数を表し、11、12及び13は各々0～2の整数を表す。但し、11、12、13は同時に0であっても良い、すなわち、水溶性基を一つも有しなくても良い。

【0070】一般式(2)において $A^1$ で表されるハロゲン化銀に吸着可能な基を含む原子群としては、メルカプト基を有する原子群(例えば、メルカプトオキサゾール、メルカプトテトラゾール、メルカプトトリアゾール、メルカプトジアゾール、メルカプトチアゾール、メルカプトチアジアゾール、メルカプトオキサゾール、メルカプトイミダゾール、メルカプトベンゾチアゾール、メルカプトベンゾオキサゾール、メルカプトベンズイミダゾール、メルカプトテトラザインデン、メルカプトピリジル、メルカプトキノリル、2-メルカプトピリジル、メルカプトフェニル、メルカプトナフチル等の各基)、チオン基を有する原子群(例えば、チアゾリン-2-チオン、オキサゾリン-2-チオン、イミダゾリン-2-チオン、ベンゾチアゾリン-2-チオン、ベンゾイミダゾリン-2-チオン、チアゾリジン-2-チオン等)、イミノ銀を形成する原子群(例えば、トリアゾール、テトラゾール、ベンゾトリアゾール、ヒドロキシアザインデン、ベンズイミダゾール、インダゾール等)、エテニル基を有する原子群(例えば、2-[N-(2-プロピニル)アミノ]ベンゾチアゾール、N-(2-プロピニル)カルバゾール等)等が挙げられる。

【0071】一般式(2)において $Z^1$ で表される不安定カルコゲン原子部位を有する原子群とは、硝酸銀の存在下でカルコゲン銀を形成する化合物群をいう。これらの不安定カルコゲン原子部位を有する原子群においてはカルコゲン原子が、炭素原子又はリン原子と2重結合で結ばれた構造単位を有すること好ましく、また、カルコゲン原子とは硫黄原子、セレン原子、テルル原子を意味する。

【0072】不安定硫黄部位を含む原子群の具体例としては、チオ尿素基を有する原子群(例えば、N, N'-ジエチルチオ尿素、N-エチル-N'-(2-チアゾリル)チオ尿素、N, N'-ジメチルチオ尿素、N-フェニルチオ尿素等)、チオアミド基を有する原子群(例えば、チオベンズアミド、チオアセトアミド等)、ポリスルフィド、フォスフィンスルフィド基を有する原子群(例えば、ビス(ペンタフルオロフェニル)フェニルフォスフィンスルフィド、ジエチルフォスフィンスルフィド、ジメチルフェニルフォスフィンスルフィド等)、チオキソアゾリジノン基を有する原子群(例えば、エチルローダニン、5-ベンジリデン-3-エチルローダニン、1, 3-ジフェニル-2-チオヒダントイン、3-エチル-4-オキソオキサゾリジン-2-チオン等)等の各原子群が挙げられる。

【0073】不安定セレン部位を含む原子群の具体例としては、セレノ尿素基を有する原子群(例えば、N, N

-ジメチルセレノ尿素、セレノ尿素、N-アセチル-N, N'-ジエチルセレノ尿素、N-トリフルオロアセチル-N', N'-ジメチルセレノ尿素、N-エチル-N'-(2-チアゾリル)セレノ尿素、N, N'-ジフェニルセレノ尿素等)、セレノアミド基を有する原子群(例えば、N-メチル-セレノベンズアミド、N-フェニル-セレノベンズアミド、N-エチル-セレノベンズアミド等)、フォスフィンセレニド基を有する原子群(例えば、トリフェニルフォスフィンセレニド、ジフェニル(ペンタフルオロフェニル)フォスフィンセレニド、トリス(m-クロロフェニル)フォスフィンセレニド等)、セレノフォスフェート基を有する原子群(例えば、トリス(p-トリル)セレノフォスフェート等)、セレノエステル基を有する原子群(例えば、p-メトキシセレノベンゾイックアシド=O-イソプロピルエステル、セレノベンゾイックアシド=Se-(3'-オキソブチル)エステル、p-メトキシセレノベンゾイックアシド=Se-(3'-オキソシクロヘキシル)エステル等の各基)、セレニド基を有する原子群(例えば、ビス(2, 6-ジメトキシベンゾイル)セレニド、ビス(n-ブトキシカルボニル)セレニド、ビス(ベンジルオキシカルボニル)セレニド、ビス(N, N-ジメチルカルバモイル)セレニド等の各基)、トリセレナン基を有する原子群(例えば、2, 4, 6-トリス(p-メトキシフェニル)トリセレナン等)、セレノケトン基を有する原子群(例えば、4-メトキシセレノアセトフェノン、4, 4-メトキシセレノベンゾフェノン等)等の原子群が挙げられる。

【0074】不安定テルル部位を含む原子群の具体例としては、フォスフィンテルリド基を有する原子群(例えば、ブチル-ジイソプロピルフォスフィンテルリド、トリスシクロヘキシルフォスフィンテルリド等)、テルロ尿素基を有する原子群(例えば、N, N'-ジエチル-N, N'-ジエチルテルロ尿素、N, N'-ジメチレン-N, N'-ジメチルテルロ尿素等)、テルロアミド基を有する原子群(例えば、N, N-ジメチル-テルロベンズアミド、N, N-テトラメチレン-(p-トリル)テルロベンズアミド等)、テルロフォスフェート基を有する原子群(例えば、トリス(p-トリル)テルロフォスフェート、トリスブチルテルロフォスフェート等)、テルロフォスフォリックアミド基を有する原子群(例えば、ヘキサメチルテルロフォスフォリックアミド等)等の原子群が挙げられる。

【0075】不安定セレン及びテルル部位を有する原子群としては、その他に、特開平4-25832号、同4-109240号、同4-147250号、同4-33043号、同5-40324号、同5-24332号、同5-24333号、同5-303157号、同5-306268号、同5-306269号、同6-27573号、同6-43576号、同6-75328号、同6



—17528号、同6-180478号、同6-17529号、同6-208184号、同6-208186号、同6-317867号、同7-92599号、同7-98483号、同7-104415号、同7-140579号、同7-301880号等に開示された化合物群から選択する事が出来る。

【0076】本発明の化合物は水溶性基を有していてもよい。水溶性基としては、例えば、カルボン酸基、スルホン酸基、スルフィン酸基、リン酸基、亜リン酸基及びホウ酸基等が挙げられる。

【0077】本発明の化合物は、ハロゲン化銀への吸着可能な基と不安定カルコゲン原子部位とをそれぞれ少なくとも1つ有するものであり、ハロゲン化銀への吸着可能な基と不安定カルコゲン原子部位は、直接結合していても連結基を介して結合していても良い。また水溶性基を有する場合水溶性基とハロゲン化銀への吸着可能な基と不安定カルコゲン原子部位は、直接結合していても連結基を介して結合していても良い。

【0078】 $L^1$ で表される2価の連結基は、炭素原子、水素原子、酸素原子、窒素原子又は硫黄原子等から構成される基であり、具体的には、炭素数1~20のアルキレン基（例えば、メチレン、エチレン、プロピレン、ヘキシレン等の各基）、アリーレン基（例えば、フェニレン、ナフチレン等の各基）、 $-CONR_1-$ 、 $-SO_2NR_2-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR_3-$ 、 $-NR_4CO-$ 、 $-NR_5SO_2-$ 、 $-NR_6CONR_7-$ 、 $-COO-$ 、 $-O-CO-$ 、 $-CO-$ 等及びこれらの複数個連結した基が挙げられる。

【0079】 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ 、 $R_6$ 、 $R_7$ は各々水素原子、脂肪族基、脂環式基、芳香族基または複素環基を表す。 $R_1 \sim R_7$ で表される脂肪族基としては炭素数1~20の直鎖又は分岐のアルキル基（例えば、メチル、エチル、イソプロピル、2-エチルーヘキシル等の各基）、アルケニル基（例えば、プロペニル、3-ペンテニル、2-ブテニル、シクロヘキセニル等の各基）、アルキニル基（例えば、プロパルギル、3-ペンチニル等の各基）、アラルキル基（例えば、ベンジル、フェネチル等の各基）が挙げられる。脂環式基としては、炭素数5~8の脂環式基（例えば、シクロペンチル、シクロヘキシル等の各基）、芳香族基としては、炭素数6~10の単環または縮合環の基であり、具体的には、フェニ

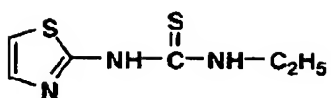
ル基またはナフチル基が挙げられ、複素環基としては酸素原子、硫黄原子又は窒素原子を含む5員~7員の単環またはさらに他の環が縮合した縮合環の基であり、具体的には、フリル、チエニル、ベンゾフリル、ピロリル、インドリル、チアゾリル、イミダゾリル、モルホルル、ピペラジル、ピラジル等の各基が挙げられる。 $R_1 \sim R_7$ で表される各基は任意の位置に任意の原子、基が置換でき、置換原子、置換基の例としては、例えば、ヒドロキシ基、ハロゲン原子（例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、沃素原子）、シアノ基、アミノ基（例えば、メチルアミノ、アニリノ、ジエチルアミノ、2-ヒドロキシエチルアミノ等の各基）、アシル基（例えば、アセチル、ベンゾイル、プロパノイル等の各基）、カルバモイル基（例えば、カルバモイル、N-メチルカルバモイル、N、N-テトラメチレンカルバモイル、N-メタンズルホニルカルバモイル、N-アセチルカルバモイル等の各基）、アルコキシ基（例えば、メトキシ、エトキシ、2-ヒドロキシエトキシ、2-メトキシエトキシ等の各基）、アルコキシカルボニル（例えば、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、2-メトキシエトキシカルボニル等の各基）、スルホニル基（例えば、メタンズルホニル、トリフルオロメタンズルホニル、ベンゼンズルホニル、p-トルエンズルホニル等の各基）、スルファモイル基（例えば、スルファモイル、N、N-ジメチルスルファモイル、モルホリノスルホニル、N-エチルスルファモイル等の各基）、アシルアミノ基（例えば、アセトアミド、トリフルオロアセトアミド、ベンズアミド、チエノカルボニルアミノ、ベンゼンズルフォンアミド等の各基）、アルコキシカルボニルアミノ基（例えば、メトキシカルボニルアミノ、N-メチルーエトキシカルボニルアミノ等の各基）等の基が挙げられる。

【0080】 $W^1$ 、 $W^2$ 、 $W^3$ で表されるカルボン酸基、スルホン酸基、スルフィン酸基、リン酸基、亜リン酸基及びホウ酸基はフリーの形態でもアルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニウム、有機アミンと対塩を形成していても良い。

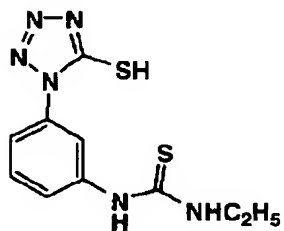
【0081】以下に本発明の一般式(2)で示される化合物の具体例を示すが、これらに限定されるものではない。

【0082】

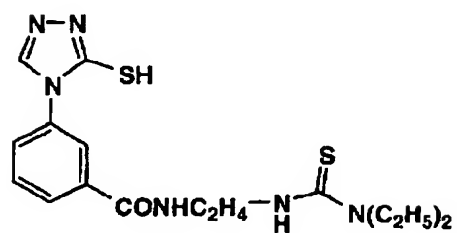
【化31】

63  
2-1

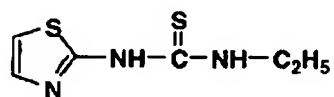
2-2



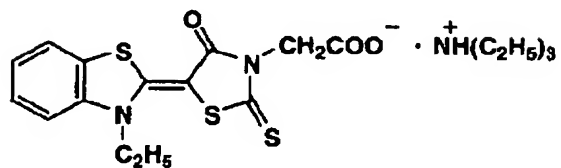
2-3



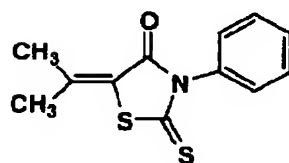
2-4



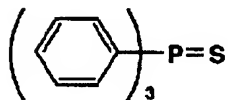
2-5



2-6

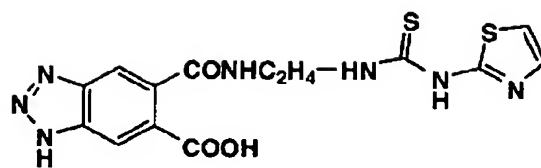


2-7

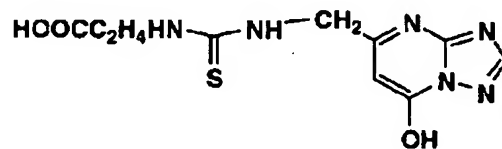


65  
2-8

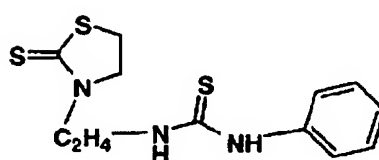
66



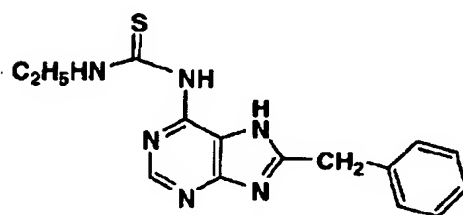
2-9



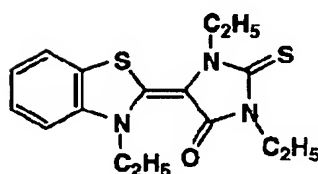
2-10



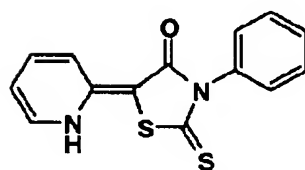
2-11



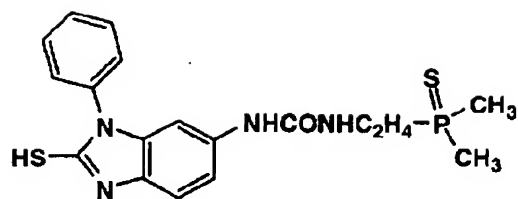
2-12



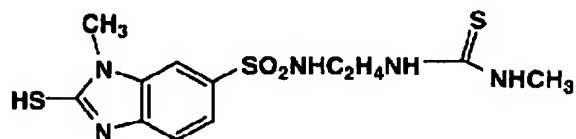
2-13



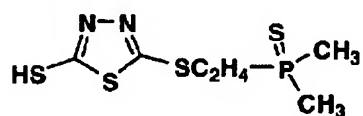
67  
2-14



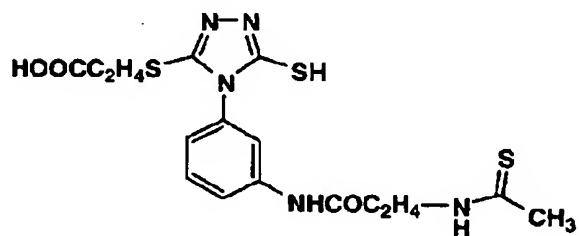
2-15



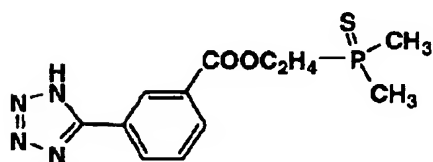
2-16



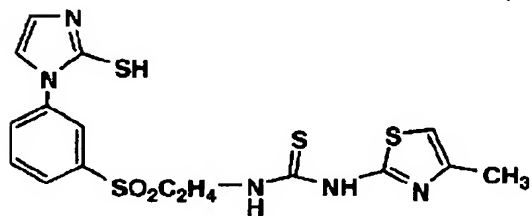
2-17



2-18



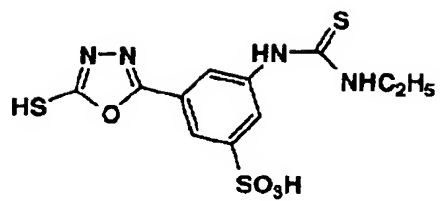
2-19



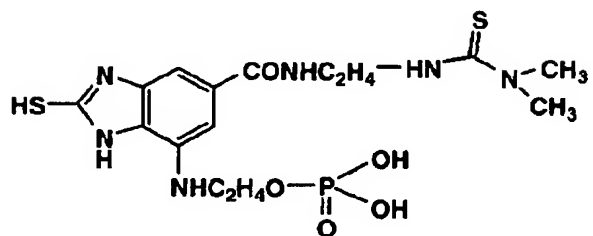
【0085】

【化34】

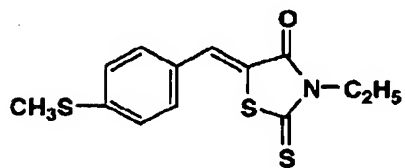
69  
2-20



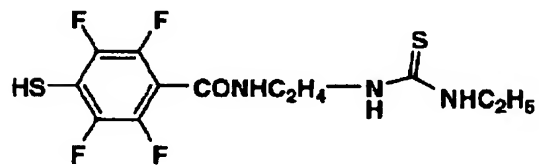
2-21



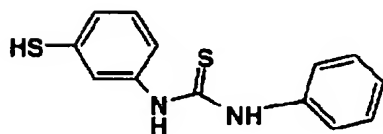
S-22



2-23

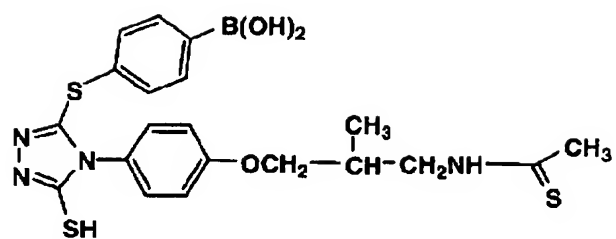


2-24

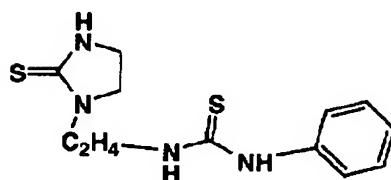


【0086】

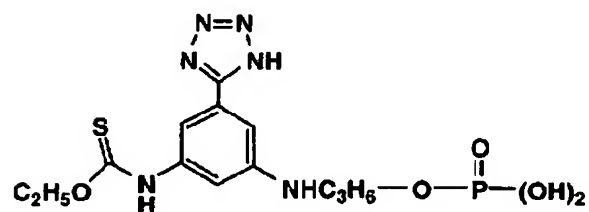
【化35】

<sup>71</sup>  
 2-25


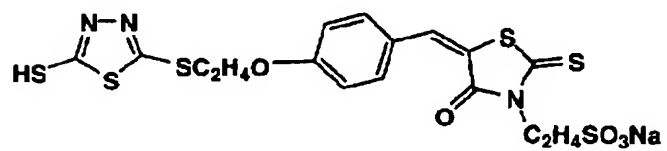
2-26



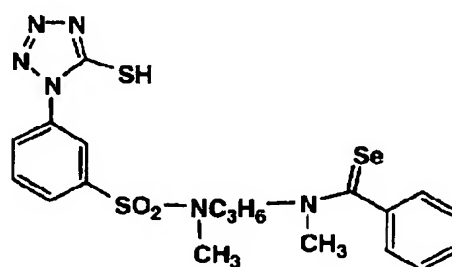
2-27



2-28



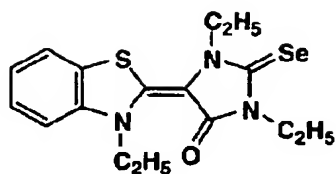
2-29



【0087】  
 【化36】

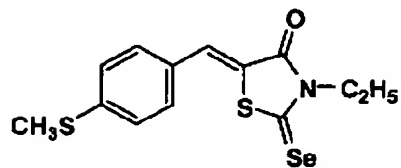
2-30

73

【0088】  
【化37】

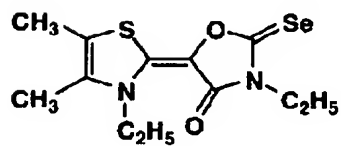
2-31

10



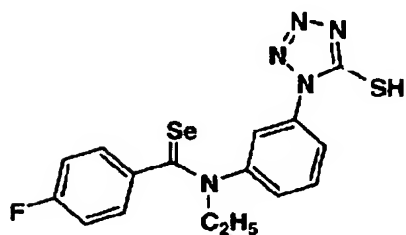
2-32

20

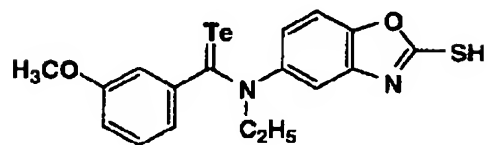


2-33

30

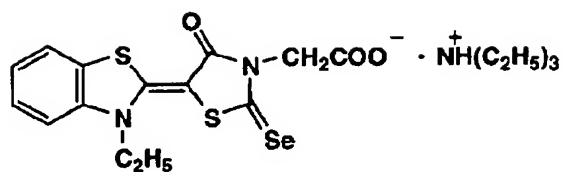


2-34

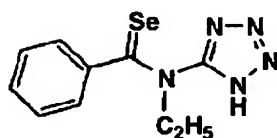


75  
2-35

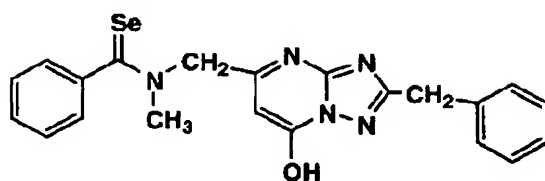
76



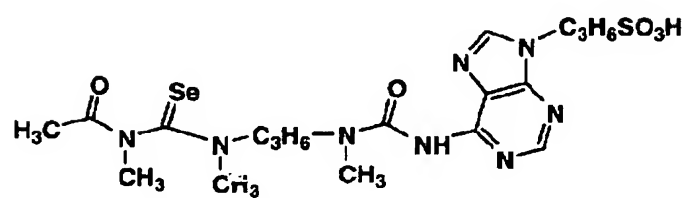
2-36



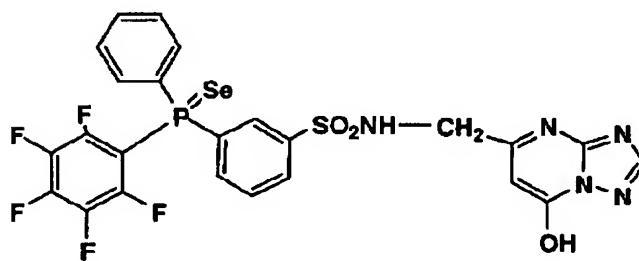
2-37



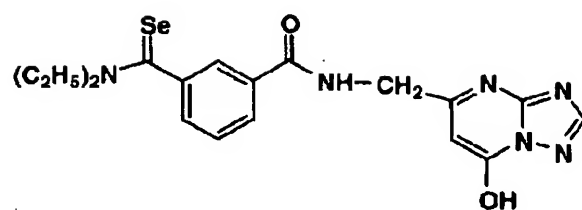
2-38



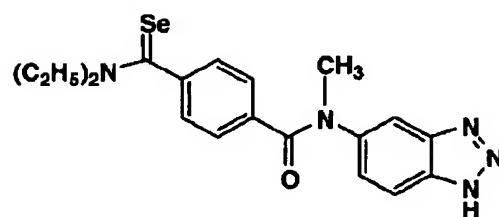
2-39



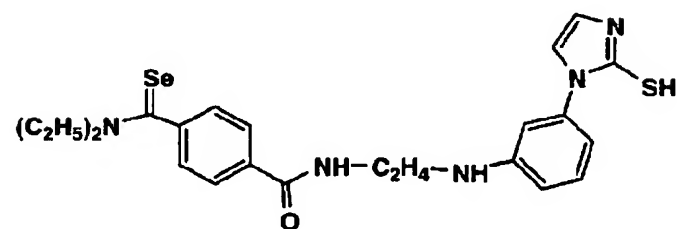


2-40<sup>77</sup>

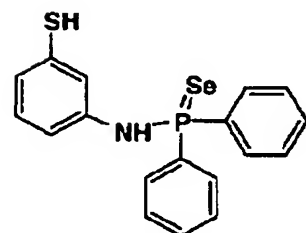
2-41



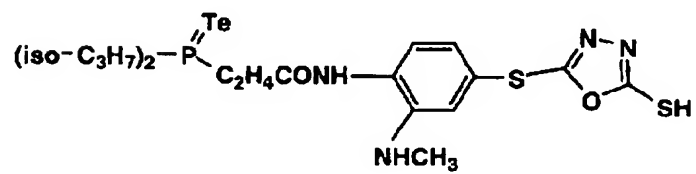
2-42



2-43

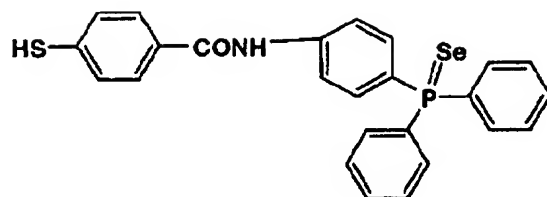


2-44

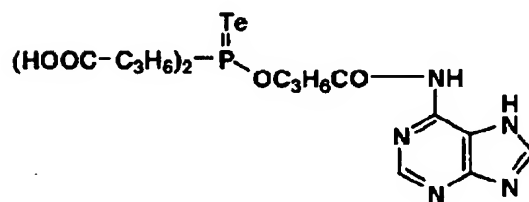


2-45

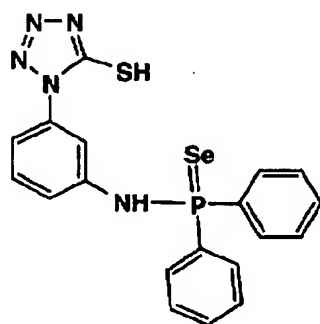
79



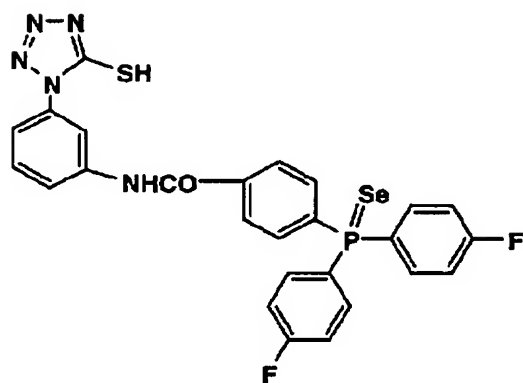
2-46



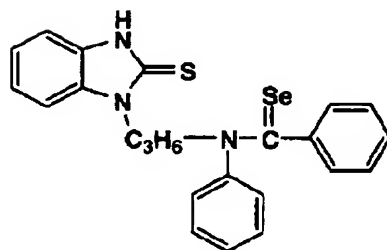
2-47



2-48

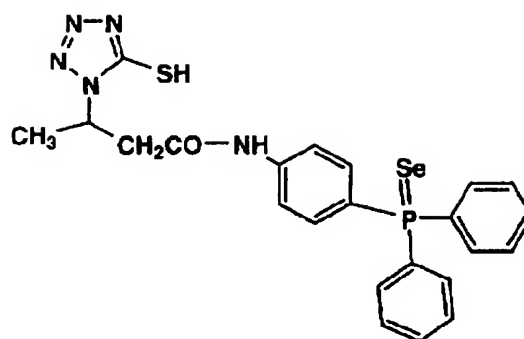


2-49

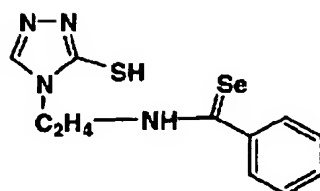


81  
2-50

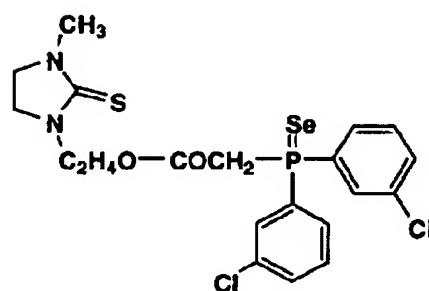
82



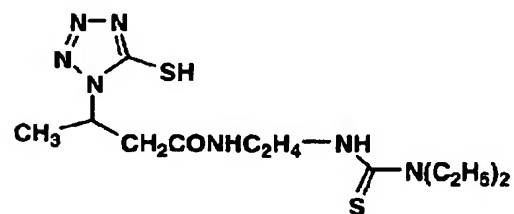
2-51



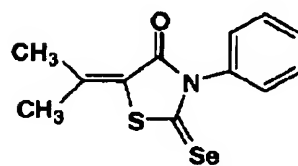
2-52

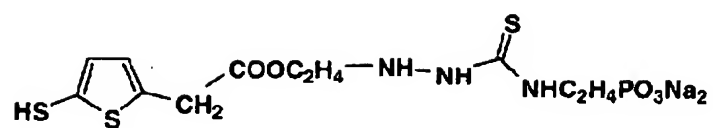


2-53

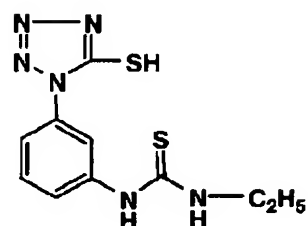


2-54

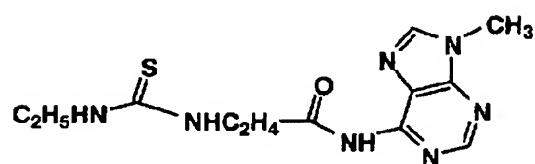


2-55<sup>83</sup>

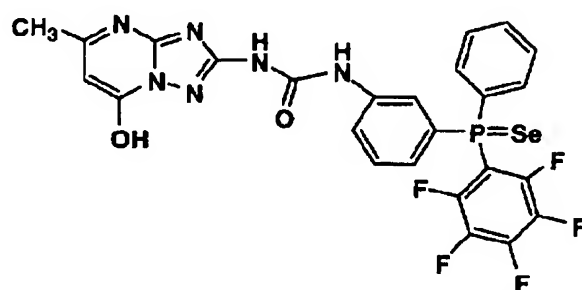
2-56



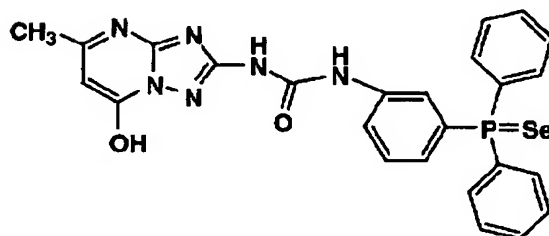
2-57



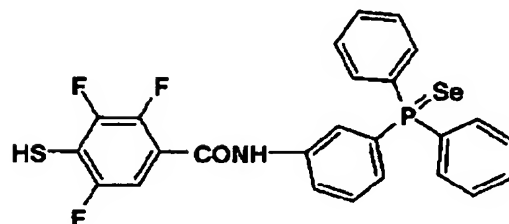
2-58



2-59



2-60

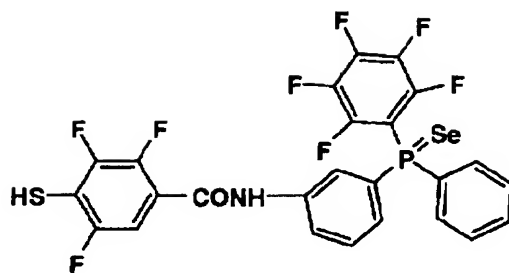


【0093】

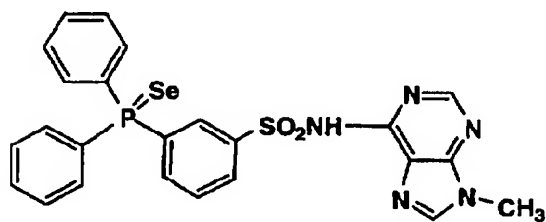
【化42】

85  
2-61

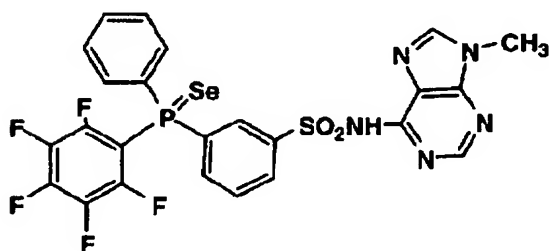
86



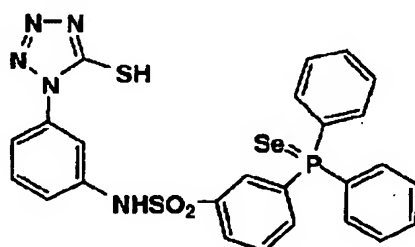
2-62



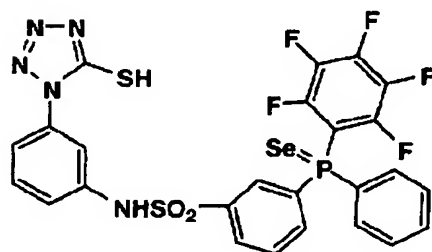
2-63



2-64

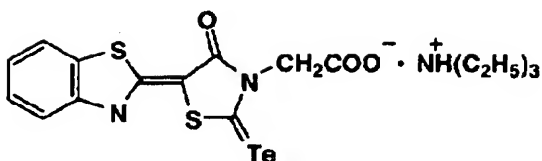


2-65

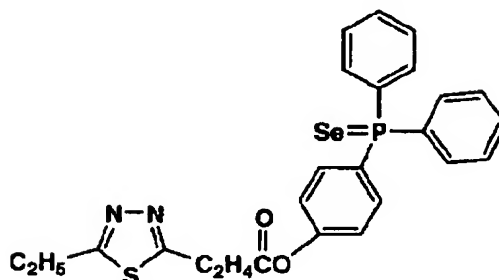


【0094】

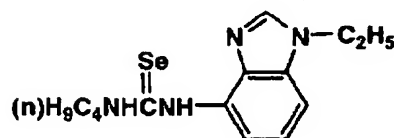
【化43】



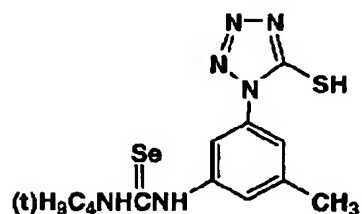
**2-67**



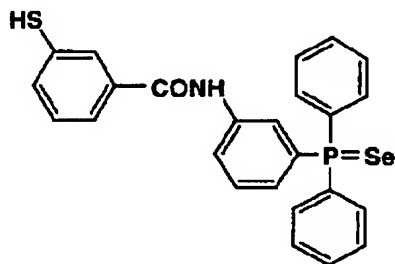
**2-68**



**2-69**



**2-70**



【0095】本発明のカルコゲン化合物の使用量は、使用するカルコゲン化合物、ハロゲン化銀粒子、化学増感環境などにより変わるが、ハロゲン化銀1モル当たり、 $10^{-8} \sim 10^{-2}$ モルが好ましく、より好ましくは $10^{-7} \sim 10^{-3}$ モルを用いる。本発明における化学増感環境としては特に制限はないが、pAgとしては6～11が好ましく、より好ましくは7～10であり、pHは4～10が好ましく、より好ましくは5～8、温度としては1

0℃～60℃が好ましく、より好ましくは10℃～30℃である。

【0096】これらのカルコゲン化合物は化学増感後に熱現像感光材料中に残存する反応後の残基も銀化合物に親和性が強く、色調剤として作用している様であり、色調剤としての現像促進作用も又感光材料の写真特性に関係していると考えられる。

【0097】以下、別の化学増感剤である一般式（3）

で表される化合物について説明する。

【0098】

$R_{11} - R_{12} - Au(I) - S - R_{13}$

式中、 $R_{12}$  は  $-SO_2S-$ 、 $-(S)_m-$ 、 $-(Se)_m-$ 、 $-(Te)_m-$  を表し、 $m$  は 1～6 である。好ましくは 2 または 3 である。 $R_{11}$  及び  $R_{13}$  で表される置換または無置換の脂肪族炭化水素としては、炭素数 1～30、好ましくは 1～20 の直鎖、または分岐したアルキル、アルケニル、アルキニル又はシクロアルキル基があげられる。具体的には例えば、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ヘキシル、デシル、ドデシル、イソプロピル、 $t$ -ブチル、2-エチルヘキシル、アリル、2-ブテニル、7-オクテニル、プロパルギル、2-ブチニル、シクロプロピル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロドデシル等の各基が挙げられる。

【0099】 $R_{11}$  及び  $R_{13}$  で表される置換または無置換の芳香族炭化水素としては、炭素数 6～20 のものが挙げられる。具体的に例えばフェニル、ナフチル、アント

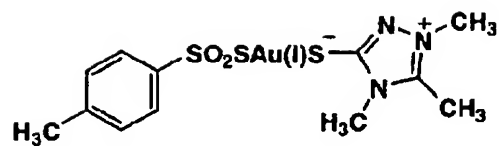
ラニル等が挙げられる。

【0100】 $R_{11}$  及び  $R_{13}$  で表されるヘテロ環としては、単環でも縮合環でもよく、N、O、S、Se 及び Te の原子の少なくとも 1 種を環内に有するヘテロ環基が挙げられる。具体的には例えば、ピロリン、フラン、テトラヒドロフラン、ピリジン、ピペリジン、モルホリン、チアジアゾール、チアトリアゾール、ベンゾチアゾール、ベンゾオキサゾール、ベンゾイミダゾール、ベンゾセレナゾール、ベンゾトリアゾール、インダゾール、キノリン、キナルジン、ピロリジン、チオフェン、オキサゾール、チアゾール、イミダゾール、セレナゾール、テルルアゾール、トリアゾール、テトラゾール、オキサジアゾール等が挙げられる。また、上記の  $R_{11}$  及び  $R_{13}$  は各々同じか、又は異なってもよい。

【0101】以下に一般式(3)で表される化合物を具体的に例示する。

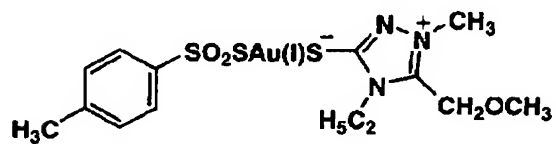
【0102】

【化44】

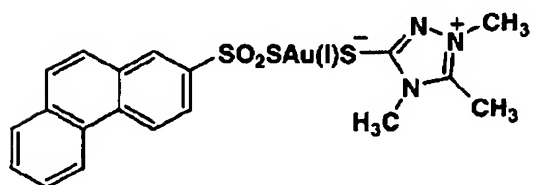
3-1<sup>91</sup>

92

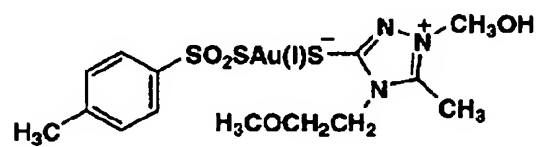
3-2



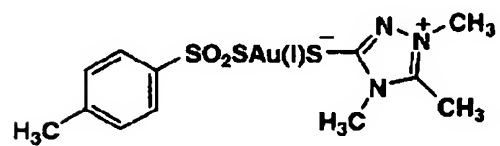
3-3



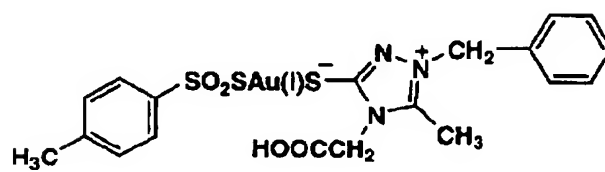
3-4



3-5



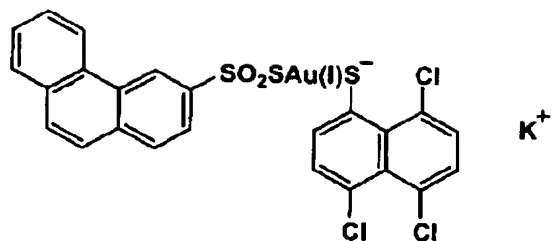
3-6



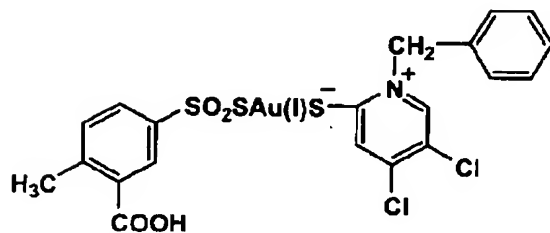


3-7

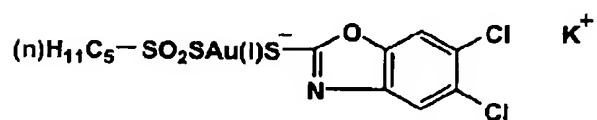
93



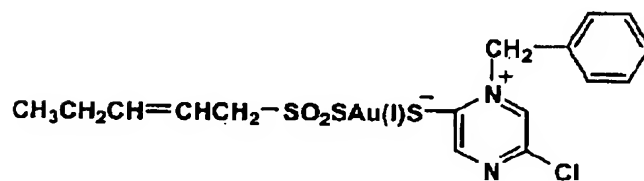
3-8



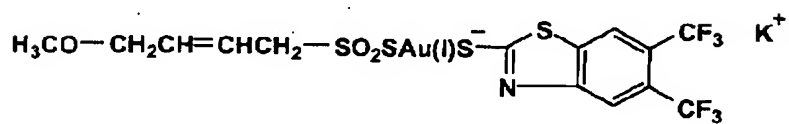
3-9



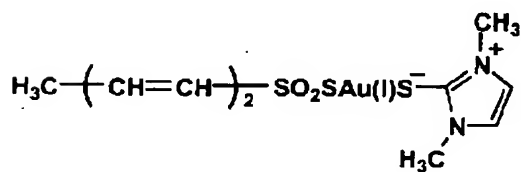
3-10



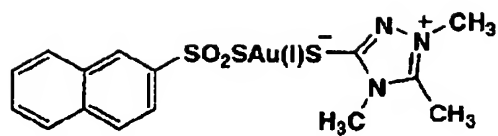
3-11



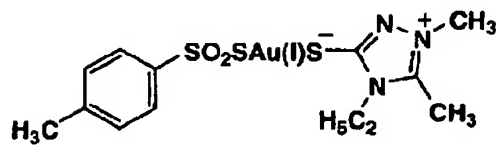
3-12



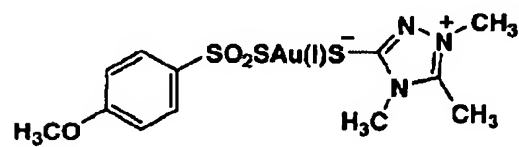
<sup>95</sup>  
3-13



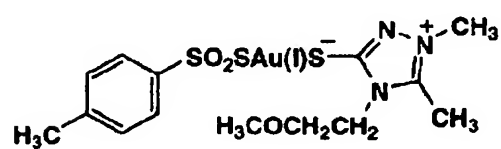
3-14



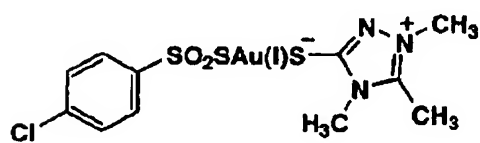
3-15



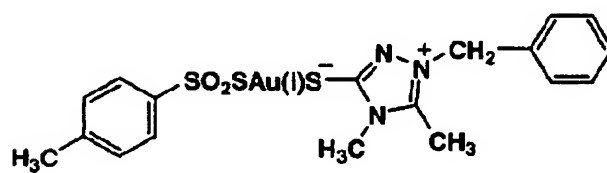
3-16

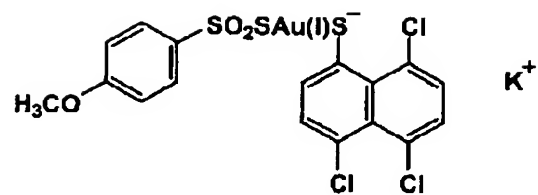


3-17

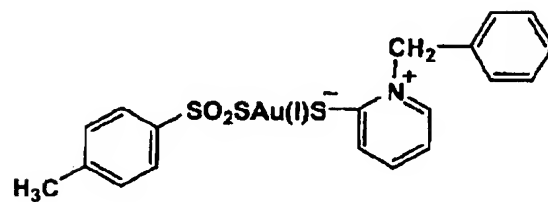


3-18

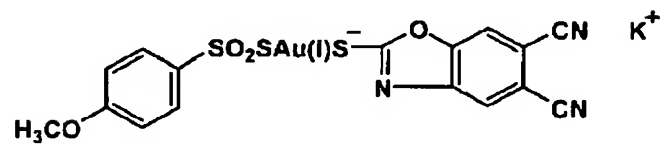


3-19<sup>97</sup>

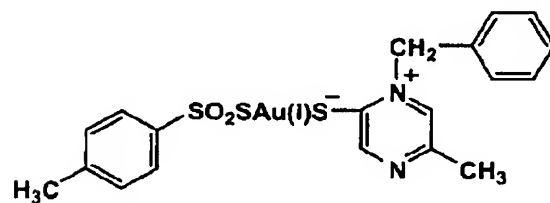
3-20



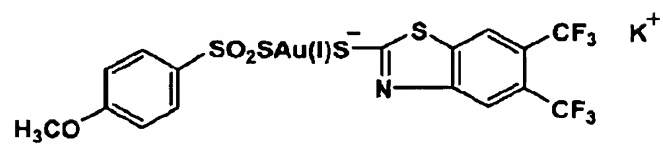
3-21



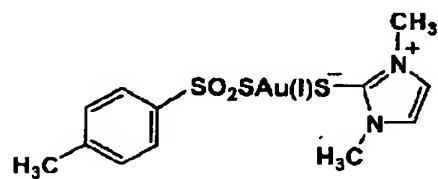
3-22



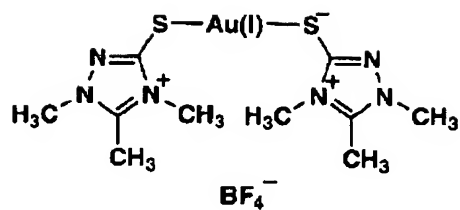
3-23



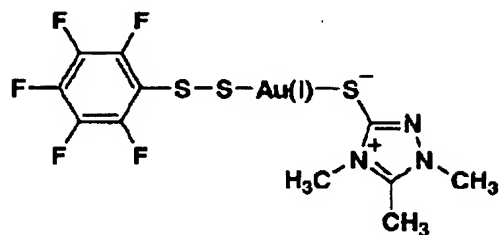
3-24



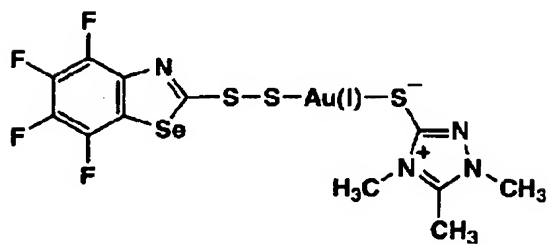
99  
3-25



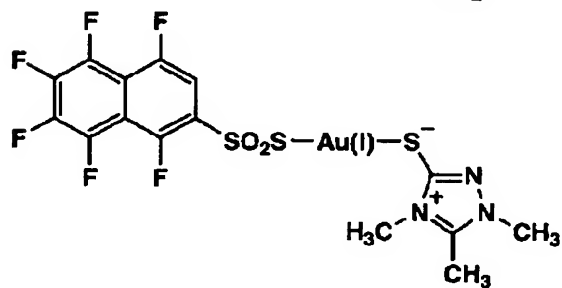
3-26



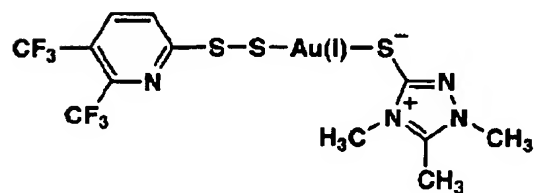
3-27



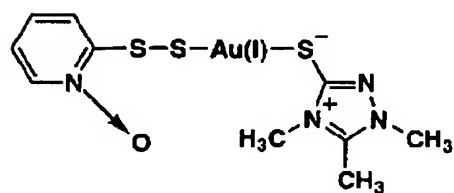
3-28



3-29

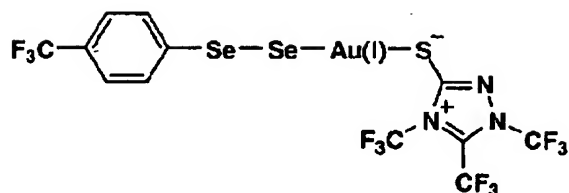


3-30

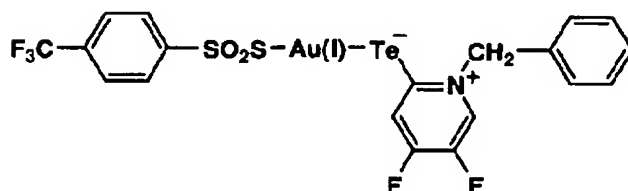


3-31<sup>101</sup>

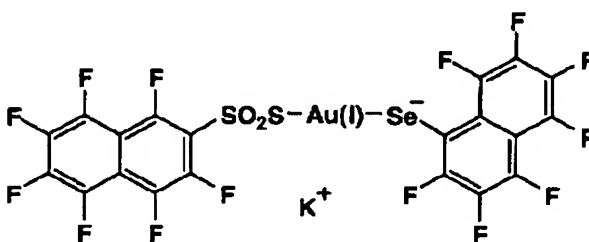
102



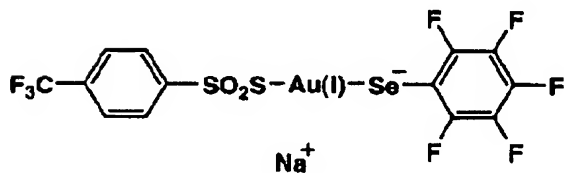
3-32



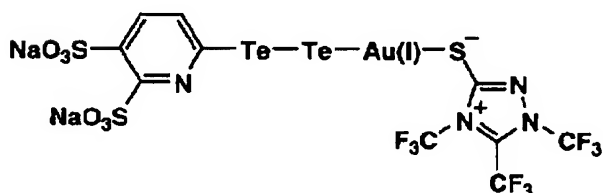
3-33



3-34



3-35



【0108】一般式(3)の化合物は、水もしくは有機溶媒、例えばメタノール、アセトンもしくはメチルエチルケトン(MEK)を含む種々の溶媒のいずれかに可溶性であり、溶液にして添加することができる。又、微粒子状固体として分散添加すると更に高い効果が得られることがある。一般式(3)で表されるこれらの金増感剤はハロゲン化銀乳剤(以降単に乳剤或いは感光性乳剤ともいう)の製造過程で添加される。化学増感の工程の条件、例えばpH、pAg、温度、時間等については特に制限がなく、当業界で一般に行われている条件で行うことができる。又他の増感方法と併用することが好まし

い。一般式(3)の化合物の添加量は $1 \times 10^{-8} \sim 1 \times 10^{-2}$ モル/AgXモルで、好ましくは $1 \times 10^{-7} \sim 1 \times 10^{-3}$ モル/AgXモルである。

【0109】これらの貴金属増感剤を使用すると、増感し、カブリー感度の関係が良化する。

【0110】これらの化合物の組み合わせにより本発明は上記の効果を達成できるものである。これらの増感剤は米国特許5,891,615号明細書に開示されているような酸化剤が存在しない条件下においても好ましい増感効果を与えることができる。

【0111】本発明において有機銀塩は還元可能な銀源

であり、有機酸及びヘテロ有機酸の銀塩、特にこの中でも長鎖の(炭素数10~30、好ましくは15から25)脂肪族カルボン酸及び含窒素複素環化合物の銀塩が好ましい。配位子が銀イオンに対する総安定度定数として4.0~10.0の値をもつような有機又は無機の錯体も好ましい。これら好適な銀塩の例としては、RD17029及び29963に記載されており、以下のものが挙げられる。

【0112】有機酸の銀塩、例えば、没食子酸、蔞酸、べヘン酸、ステアリン酸、アラキジン酸、パルミチン酸、ラウリン酸等の銀塩。銀のカルボキシアルキルチオ尿素塩、例えば、1-(3-カルボキシプロピル)チオ尿素、1-(3-カルボキシプロピル)-3,3-ジメチルチオ尿素等の銀塩、アルデヒドとヒドロキシ置換芳香族カルボン酸とのポリマー反応生成物の銀塩乃至錯体、例えば、アルデヒド類(ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ブチルアルデヒド等)とヒドロキシ置換酸類(例えば、サリチル酸、安息香酸、3,5-ジヒドロキシ安息香酸、5,5-チオジサリチル酸)の反応生成物の銀塩乃至錯体、チオン類の銀塩又は錯体、例えば、3-(2-カルボキシエチル)-4-ヒドロキシメチル-4-チアゾリン-2-チオン、及び3-カルボキシメチル-4-チアゾリン-2-チオン等の銀塩乃至錯体、イミダゾール、ピラゾール、ウラゾール、1,2,4-チアゾール及び1H-テトラゾール、3-アミノ-5-ベンジルチオ-1,2,4-トリアゾール及びベンゾトリアゾールから選択される窒素酸と銀との錯体または塩、サッカリン、5-クロロサリチルアルドキシム等の銀塩、及び銀メルカプチド類。これらの中、好ましい銀塩としてはべヘン酸銀、アラキジン酸銀またはステアリン酸銀である。

【0113】有機銀塩化合物は、水溶性銀化合物と銀と錯形成する化合物を混合することにより得られるが、正混合法、逆混合法、同時混合法、特開平9-127643号に記載されている様なコントロールダブルジェット法等が好ましく用いられる。例えば、有機酸にアルカリ金属塩(例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなど)を加えて有機酸アルカリ金属塩ソープ(例えば、べヘン酸ナトリウム、アラキジン酸ナトリウムなど)を作製した後に、コントロールダブルジェットにより、前記ソープと硝酸銀などを添加して有機銀塩の結晶を作製する。その際にハロゲン化銀粒子を混在させてもよい。

【0114】本発明の熱現像感光材料の支持体面と垂直な断面を電子顕微鏡観察した時、 $0.025\mu\text{m}^2$ 未満の投影面積を示す有機銀塩粒子の割合が有機銀塩粒子の全投影面積の70%以上を示し、且つ、 $0.2\mu\text{m}^2$ 以上の投影面積を示す粒子の割合が有機銀塩粒子の全投影面積の10%以下であって、かつ単分散であることが好ましい。有機銀塩の平均粒径とは、有機銀塩の粒子が例

えば球状、棒状、或いは平板状の粒子の場合には、有機銀塩粒子の体積と同等な球を考えたときの直径をいう。平均粒径は好ましくは $0.04\mu\text{m}$ ~ $1.5\mu\text{m}$ 、特に $0.04\mu\text{m}$ ~ $1.0\mu\text{m}$ が好ましい。また単分散とは、ハロゲン化銀の場合と同義であり、好ましくは単分散度が粒径の変動係数で表したとき1~30%である。

【0115】また、本発明においては、有機銀塩は平板状粒子が有機銀塩の全投影面積の60%以上有することが好ましい。本発明において平板状粒子とは平均粒径と厚さの比、いわゆる下記式で表されるアスペクト比(ARと略す)が3以上のものをいう。

【0116】 $AR = \text{平均粒径}(\mu\text{m}) / \text{厚さ}(\mu\text{m})$   
有機銀をこれらの形状にするためには、前記有機銀結晶をバインダーや界面活性剤などとともにボールミルなどで分散粉碎することで得られる。この範囲にすることで濃度の高く、かつ画像保存性に優れた熱現像感光材料が得られる。

【0117】本発明においては感光材料の失透を防ぐためには、ハロゲン化銀及び有機銀塩の総量は、銀量に換算して感光材料 $1\text{m}^2$ 当たり $0.5\text{g}$ 以上 $1.5\text{g}$ 以下であり、更には $0.9\text{g}$ 以上 $1.5\text{g}$ 以下であることが好ましい。

【0118】本発明におけるハロゲン化銀粒子は光センサーとして機能するものである。画像形成後の白濁を低く抑えるため、及び良好な画質を得るために平均粒子サイズが小さい方が好ましく、平均粒子サイズが $0.010\sim0.055\mu\text{m}$ 以下で、より好ましくは $0.02\sim0.055\mu\text{m}$ 、特に $0.03\sim0.05\mu\text{m}$ が好ましい。ここでいう粒子サイズとは、ハロゲン化銀粒子の体積と同等な球を考えたときの直径をいう。

【0119】ハロゲン化銀粒子の形状については、特に制限はないが、ミラー指数〔100〕面の占める割合が高いことが好ましく、この割合が50%以上、更には70%以上、特に80%以上であることが好ましい。ミラー指数〔100〕面の比率は増感色素の吸着における〔111〕面と〔100〕面との吸着依存性を利用したT. Tani, J. Imaging Sci., 29, 165 (1985)により求めることができる。

【0120】本発明の熱現像感光材料に使用される感光性ハロゲン化銀は、シングルジェットもしくはダブルジェット法などの写真技術の分野で公知の任意の方法により、例えばアンモニア法乳剤、中性法、酸性法等のいずれかの方法でも調製できる。

【0121】ハロゲン組成としては特に制限はなく、塩化銀、塩臭化銀、塩沃臭化銀、臭化銀、沃臭化銀、沃化銀のいずれであってもよい。本発明に用いられるハロゲン化銀乳剤は、P. Glafkides著 Chimie et Physique Photographique (Paul Montel社刊、1967年)、G. F. Duffin著 Photographic Em

10

20

30

40

50

ulsion Chemistry (The Focal Press 刊、1966年)、V. L. Zelikan et al 著 Making and Coating Photographic Emulsion (The Focal Press 刊、1964年)等に記載された方法を用いて調製することができる。即ち、酸性法、中性法、アンモニア法等のいずれでもよく、又可溶性銀塩と可溶性ハロゲン塩を反応させる形成としては、片側混合法、同時混合法、それらの組合せ等のいずれを用いてもよい。

【0122】この様な方法でハロゲン化銀を予め調製しておき、これを有機銀塩と混合することが好ましい。このハロゲン化銀はいかなる方法で有機銀塩と混合され画像形成層に添加されてもよいが、通常、予めハロゲン化銀を調製後、これを有機銀塩を調製するための溶液に添加し、次いで本発明の他の成分と混合して組成物中に導入する。このときハロゲン化銀を還元可能な銀源に近接するように配置するのが好ましく、感光性ハロゲン化銀と有機銀塩の接触を充分に行わせるため、例えば感光性ハロゲン化銀を調製するときの保護ポリマーとして米国特許第3,706,564号、同第3,706,565号、同第3,713,833号、同第3,748,143号、英国特許第1,362,970号各明細書に記載されたポリビニルアセタール類などのゼラチン以外のポリマーを用いたり、英国特許第1,354,186号明細書に記載されているように感光性ハロゲン化銀乳剤のゼラチンを酵素分解する手段を用いたり、又米国特許第4,076,539号明細書に記載されたように感光性ハロゲン化銀粒子を界面活性剤の存在下で調製することによって保護ポリマーの使用を省略する手段等の各手段を適用することが出来る。一般にハロゲン化銀は有機銀塩に対して0.75~30質量%の量で含有することが好ましい。

【0123】ハロゲン化銀の量はハロゲン化銀及び後述の有機銀塩の総量に対し50%以下、好ましくは25~0.5%、更に好ましくは15~1%の間である。

【0124】本発明の熱現像感光材料に使用される感光性ハロゲン化銀は又、英国特許第1,447,454号明細書に記載されている様に、有機銀塩を調製する際にハライドイオン等のハロゲン成分を有機銀塩形成成分と共存させこれに銀イオンを注入する事で有機銀塩の生成とほぼ同時に生成させることが出来る。

【0125】更にハロゲン化銀を調製する他の方法としては、予め調製された有機銀塩の溶液もしくは分散液、又は有機銀塩を含むシート材料にハロゲン化銀形成成分を作用させて、有機銀塩の一部を感光性ハロゲン化銀に変換することもできる。このようにして形成されたハロゲン化銀は有機銀塩と有効に接触しており好ましい作用を呈する。ハロゲン化銀形成成分とは有機銀塩と反応して感光性ハロゲン化銀を生成する化合物であり、どの

ような化合物がこれに該当し有効であるかは次のごとき簡単な試験で判別する事が出来る。即ち、有機銀塩と試験されるべき化合物を混入し必要ならば加熱した後にX線回折法によりハロゲン化銀に特有のピークがあるかを調べるものである。かかる試験によって有効であることが確かめられたハロゲン化銀形成成分としては、無機ハロゲン化物、オニウムハライド類、ハロゲン化炭化水素類、N-ハロゲン化合物、その他の含ハロゲン化合物があり、その具体例については米国特許第4,009,039号、同第3,457,075号、同第4,003,749号、英国特許第1,498,956号及び特開昭53-27027号、同53-25420号に詳説されるが以下にその一例を示す。

【0126】(1)無機ハロゲン化物：例えばMX<sub>n</sub>で表されるハロゲン化物(ここでMは、H、NH<sub>4</sub>、及び金属原子を表し、nはMがH及びNH<sub>4</sub>の時は1を、Mが金属原子の時はその原子価を表す。金属原子として、リチウム、ナトリウム、カリウム、セシウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、亜鉛、カドミウム、水銀、錫、アンチモン、クロム、マンガ

ン、鉄、コバルト、ニッケル、ロジウム、セリウム等がある)。又、臭素水などのハロゲン分子も有効である。

【0127】(2)オニウムハライド類：例えばトリメチルフェニルアンモニウムブロマイド、セチルエチルジメチルアンモニウムブロマイド、トリメチルベンジルアンモニウムブロマイドの様な第4級アンモニウムハライド、テトラエチルフォスフォニウムブロマイドの様な第4級フォスフォニウムハライド、トリメチルスルフォニウムアイオダイドの様な第3級スルフォニウムハライド

がある。

【0128】(3)ハロゲン化炭化水素類：例えばヨードフォルム、プロモフォルム、四塩化炭素、2-ブロム-2-メチルプロパン等。

【0129】(4)N-ハロゲン化合物：例えばN-クロロ琥珀酸イミド、N-ブロム琥珀酸イミド、N-ブロムフタルイミド、N-ブロムアセトアミド、N-ヨード琥珀酸イミド、N-ブロムフタラゾン、N-ブロムオキサゾリノン、N-クロロフタラゾン、N-ブromoアセトアニリド、N,N-ジブromoベンゼンスルホンアミド、N-ブromo-N-メチルベンゼンスルホンアミド、1,3-ジブromo-4,4-ジメチルヒダントイン、N-ブromoウラゾール等。

【0130】(5)その他のハロゲン含有化合物：例えば、塩化トリフェニルメチル、臭化トリフェニルメチル、2-ブロム酢酸、2-ブロムエタノール、ジクロロベンゾフェノン等がある。

【0131】これらのハロゲン化銀形成成分は有機銀塩に対して化学量論的には少量用いられる。通常、その範囲は有機銀塩1モルに対し0.001モル乃至0.7モル、好ましくは0.03モル乃至0.5モルである。ハ

ロゲン化銀形成成分は上記の範囲で2種以上併用されてもよい。上記のハロゲン化銀形成成分を用いて有機銀塩の一部をハロゲン化銀に変換させる工程の反応温度、反応時間、反応圧力等の諸条件は作製の目的にあわせ適宜設定する事が出来るが、通常、反応温度は-20℃乃至70℃、その反応時間は0.1秒乃至72時間であり、その反応圧力は大気圧に設定されるのが好ましい。この反応は又、後述する結合剤として使用されるポリマーの存在下に行われることが好ましい。この際のポリマーの使用量は有機銀塩1質量部当たり0.01乃至100質量部、好ましくは0.1乃至10質量部である。又、これらの方法は、前記のハロゲン化銀を予め調製しておき有機銀塩と混合する或いは有機銀塩調製のための溶液中に混合する等の方法と併用されても良い。

【0132】上記した各種の方法によって調製される感光性ハロゲン化銀は、例えば含カルコゲン化合物、金化合物、白金化合物、パラジウム化合物、銀化合物、錫化合物、クロム化合物又はこれらの組み合わせによって化学増感する事が出来る。本発明においては、含カルコゲン化合物としては一般式(2)で表される化合物が、又、金化合物としては一般式(3)で表される化合物が特に好ましいことは、前記の通りである。

【0133】前記、一般式(2)、(3)で表される化合物の以外のカルコゲン化合物や貴金属増感剤を、本発明に係わる化学増感剤と併用しても良く、その場合のカルコゲン化合物等の使用量は、使用するカルコゲン化合物、ハロゲン化銀粒子、化学増感環境などにより変わるが、ハロゲン化銀1モル当たり、 $10^{-8} \sim 10^{-2}$ モルが好ましく、より好ましくは $10^{-7} \sim 10^{-3}$ モルを用いる。

【0134】本発明における化学増感環境として特に制限はないが、pAgとしては6~11が好ましく、より好ましくは7~10であり、pHは4~10が好ましく、より好ましくは5~8、温度としては10~75℃が好ましく、より好ましくは18~60℃である。

【0135】本発明においては、ハロゲン化銀乳剤にさらに、本発明のカルコゲン化合物が硫黄部位を有するならばセレン増感、テルル増感や、還元増感及び貴金属増感を組合わせたり、セレン部位を有するならば硫黄増感、テルル増感や、還元増感及び貴金属増感を組合わせたり、またテルル部位を有するならば硫黄増感、セレン増感や、還元増感及び貴金属増感を組合わせて用いるのが好ましい。

【0136】これらの化学増感の方法及び手順については、例えば米国特許第4,036,650号、英国特許第1,518,850号、特開昭51-22430号、同51-78319号、同51-81124号に記載されている。又ハロゲン化銀形成成分により有機銀塩の一部を感光性ハロゲン化銀に変換する際に、米国特許第3,980,482号に記載されているように、増感を

達成するために低分子量のアミド化合物を共存させてもよい。

【0137】本発明に用いられるハロゲン化銀には、元素周期律表の6族から10族に属する金属のイオン又は錯体イオンを含有することが好ましい。上記の金属としては、W、Fe、Co、Ni、Cu、Ru、Rh、Pd、Re、Os、Ir、Pt、Auが好ましく、中でも印刷製版用の感光材料に使用される場合はRh、Re、Ru、Ir、Osから選ばれることが好ましい。

【0138】これらの金属は錯体の形でハロゲン化銀に導入できる。本発明においては、遷移金属錯体は、下記一般式で表される6配位錯体が好ましい。

【0139】一般式  $[ML_6]^m$

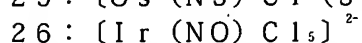
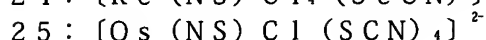
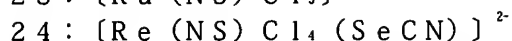
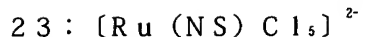
式中、Mは元素周期表の6~10族の元素から選ばれる遷移金属、Lは配位子、mは0、1-、2-又は3-を表す。Lで表される配位子の具体例としては、ハロゲン化物(弗化物、塩化物、臭化物及び沃化物)、シアン化物、シアナート、チオシアナート、セレンシアナート、テルロシアナート、アジド及びアコの各配位子、ニトロシル、チオニトロシル等が挙げられ、好ましくはアコ、ニトロシル及びチオニトロシル等である。アコ配位子が存在する場合には、配位子の一つ又は二つを占めることが好ましい。Lは同一でもよく、また異なっているもよい。

【0140】Mとして特に好ましい具体例は、ロジウム(Rh)、ルテニウム(Ru)、レニウム(Re)及びオスミウム(Os)である。

【0141】以下に遷移金属配位錯体の具体例を示す。

- 1:  $[RhCl_6]^{3-}$
- 2:  $[RuCl_6]^{3-}$
- 3:  $[ReCl_6]^{3-}$
- 4:  $[RuBr_6]^{3-}$
- 5:  $[OsCl_6]^{3-}$
- 6:  $[CrCl_6]^{4-}$
- 7:  $[Ru(NO)Cl_5]^{2-}$
- 8:  $[RuBr_4(H_2O)]^{2-}$
- 9:  $[Ru(NO)(H_2O)Cl_4]^{-}$
- 10:  $[RhCl_5(H_2O)]^{2-}$
- 11:  $[Re(NO)Cl_5]^{2-}$
- 12:  $[Re(NO)(CN)_5]^{2-}$
- 13:  $[Re(NO)Cl(CN)_4]^{2-}$
- 14:  $[Rh(NO)2Cl_4]^{-}$
- 15:  $[Rh(NO)(H_2O)Cl_4]^{-}$
- 16:  $[Ru(NO)(CN)_5]^{2-}$
- 17:  $[Fe(CN)_6]^{3-}$
- 18:  $[Rh(NS)Cl_5]^{2-}$
- 19:  $[Os(NO)Cl_5]^{2-}$
- 20:  $[Cr(NO)Cl_5]^{2-}$
- 21:  $[Re(NO)Cl_5]^{-}$
- 22:  $[Os(NS)Cl_4(TeCN)]^{2-}$





これらの金属のイオン又は錯体イオンは一種類でもよいし、同種の金属及び異種の金属を二種以上併用してもよい。これらの金属イオン又は錯体イオンの含有量としては、一般的にはハロゲン化銀 1 モル当たり  $1 \times 10^{-9} \sim 1 \times 10^{-2}$  モルが適当であり、好ましくは  $1 \times 10^{-8} \sim 1 \times 10^{-4}$  モルである。これらの金属のイオン又は錯体イオンを提供する化合物は、ハロゲン化銀粒子形成時に添加し、ハロゲン化銀粒子中に組み込まれることが好ましく、ハロゲン化銀粒子の調製、つまり核形成、成長、物理熟成、化学増感の前後のどの段階で添加してもよいが、特に核形成、成長、物理熟成の段階で添加するのが好ましく、更には核形成、成長の段階で添加するのが好ましく、最も好ましくは核形成の段階で添加する。添加に際しては、数回に渡って分割して添加してもよく、ハロゲン化銀粒子中に均一に含有させることもできるし、特開昭 63-29603 号、特開平 2-306236 号、同 3-167545 号、同 4-76534 号、同 6-110146 号、同 5-273683 号等に記載されている様に粒子内に分布を持たせて含有させることもできる。好ましくは粒子内部に分布をもたせることができる。

【0142】これらの金属化合物は、水或いは適当な有機溶媒（例えば、アルコール類、エーテル類、グリコール類、ケトン類、エステル類、アミド類）に溶解して添加することができるが、例えば金属化合物の粉末の水溶液もしくは金属化合物と NaCl、KCl とと一緒に溶解した水溶液を、粒子形成中の水溶性銀塩溶液又は水溶性ハライド溶液中に添加しておく方法、或いは銀塩溶液とハライド溶液が同時に混合されるとき第 3 の水溶液として添加し、3 液同時混合の方法でハロゲン化銀粒子を調製する方法、粒子形成中に必要量の金属化合物の水溶液を反応容器に投入する方法、或いはハロゲン化銀調製時に予め金属のイオン又は錯体イオンをドープしてある別のハロゲン化銀粒子を添加して溶解させる方法等がある。

【0143】特に、金属化合物の粉末の水溶液もしくは金属化合物と NaCl、KCl とと一緒に溶解した水溶液を水溶性ハライド溶液に添加する方法が好ましい。粒子表面に添加する時には、粒子形成直後又は物理熟成時途中もしくは終了時又は化学熟成時に必要量の金属化合物の水溶液を反応容器に投入することもできる。

【0144】本発明の熱現像感光材料に用いられる還元剤としては、公知の還元剤の中から適宜選択して使用することが出来るが、有機銀塩に脂肪族カルボン酸銀塩を使用する場合には、2 個以上のフェノール基がアルキレン基又は硫黄によって連結されたポリフェノール類、特

にフェノール基のヒドロキシ置換位置に隣接した位置の少なくとも一つにアルキル基（例えばメチル基、エチル基、プロピル基、*t*-ブチル基、シクロヘキシル基等）又はアシル基（例えばアセチル基、プロピオニル基等）が置換したフェノール基の 2 個以上がアルキレン基又は硫黄によって連結されたポリフェノール類、例えば 1, 1-ビス（2-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル）-3, 5, 5-トリメチルヘキサン、1, 1-ビス（2-ヒドロキシ-3-*t*-ブチル-5-メチルフェニル）メタン、1, 1-ビス（2-ヒドロキシ-3, 5-ジ-*t*-ブチルフェニル）メタン、2-ヒドロキシ-3-*t*-ブチル-5-メチルフェニル - （2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル）メタン、6, 6'-ベンジリデン-ビス（2-*t*-ブチル-4-メチルフェノール）、1, 1-ビス（2-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル）-2-メチルプロパン、2, 2-ビス（4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル）プロパン等の米国特許第 3, 589, 903 号、同第 4, 021, 249 号若しくは英国特許第 1, 486, 148 号各明細書及び特開昭 51-51933 号、同 50-36110 号、同 50-116023 号、同 52-84727 号若しくは特公昭 51-35727 号公報に記載されたポリフェノール化合物、例えば、2, 2'-ジヒドロキシ-1, 1'-ビナフチル、6, 6'-ジプロモ-2, 2'-ジヒドロキシ-1, 1'-ビナフチル等の米国特許第 3, 672, 904 号明細書に記載されたビスナフトール類、更に、例えば、4-ベンゼンスルホンアミドフェノール、2-ベンゼンスルホンアミドフェノール、2, 6-ジクロロ-4-ベンゼンスルホンアミドフェノール、4-ベンゼンスルホンアミドナフトール等の米国特許第 3, 801, 321 号明細書に記載されているようなスルホンアミドフェノール又はスルホンアミドナフトール類を挙げることが出来る。

【0145】本発明の熱現像感光材料に使用される還元剤の量は、有機銀塩や還元剤の種類、その他の添加剤によって変化するが、一般的には有機銀塩 1 モル当たり 0.05 モル乃至 10 モル好ましくは 0.1 モル乃至 3 モルが適当である。又この量の範囲内において、上述した還元剤は 2 種以上併用されてもよい。本発明においては、前記還元剤を塗布直前に感光溶液に添加混合して塗布した方が、感光溶液の停滞時間による写真性能変動が小さく好ましい場合がある。

【0146】本発明の熱現像感光材料には、色調剤を添加することが好ましい。好適な色調剤の例は RD17029 号に開示されており、次のものがある。

【0147】イミド類（例えば環状イミド（スクシンイミド、フタルイミド類、ナフタルイミド類（例えば、スクシンイミド、フタルイミド、*N*-ヒドロキシ-1, 8-ナフタルイミド））；ピラゾリン-5-オン類及びキナゾリノン（例えば 3-フェニル-2-ピラゾリ

10

20

30

40

50

ン-5-オン、1-フェニルウラゾール、キナゾリン及び2, 4-チアゾリジンジオン) ; コバルト錯体 (例えば、コバルトのヘキサントリフルオロアセテート)、メルカプタン類 (例えば、3-メルカプト-1, 2, 4-トリアゾール) ; N- (アミノメチル) アリールジカルボキシイミド類 (例えば、N- (ジメチルアミノメチル) フタルイミド) ; ブロックされたピラゾール類 (例えば、N, N'-ヘキサメチレンビス (1-カルバモイル-3, 5-ジメチルピラゾール) )、イソチウロニウム (isothiuronium) 誘導体及びある種の光漂白剤の組み合わせ (例えば、1, 8- (3, 6-ジオキサオクタン) ビス (イソチウロニウムトリフルオロアセテート) 及び2- (トリプロモメチルスルホニル) ベンゾチアゾールの組み合わせ) ; フタラジノン、フタラジノン誘導体又はこれらの誘導体の金属塩 (例えば、4- (1-ナフチル) フタラジノン、6-クロロフタラジノン、5, 7-ジメチルオキシフタラジノン、及び2, 3-ジヒドロ-1, 4-フタラジンジオン) ; フタラジノンとスルフィン酸誘導体の組み合わせ (例えば、6-クロロフタラジノンとベンゼンスルフィン酸ナトリウム又は8-メチルフタラジノンとp-トリルスホン酸ナトリウム) ; フタラジンとフタル酸の組み合わせ; フタラジン (フタラジンの付加物を含む) とマレイン酸無水物、及びフタル酸、2, 3-ナフタレンジカルボン酸又はo-フェニレン酸誘導体及びその無水物 (例えば、フタル酸、4-メチルフタル酸、4-ニトロフタル酸及びテトラクロロフタル酸無水物) から選択される少なくとも1つの化合物との組み合わせ; キナゾリンジオン類、ベンズオキサジン、ナルトキサジン誘導体; ベンズオキサジン-2, 4-ジオン類 (例えば、1, 3-ベンズオキサジン-2, 4-ジオン) ; ピリミジン類及び不斉-トリアジン類 (例えば、2, 4-ジヒドロキシピリミジン)、及びテトラアザペンタレン誘導体 (例えば、3, 6-ジメルカプト-1, 4-ジフェニル-1H, 4H-2, 3a, 5, 6a-テトラアザペンタレン)。

【0148】特に好ましい色調剤としてはフタラジノン又はフタラジンである。本発明の熱現像感光材料には例えば特開昭63-159841号、同60-140335号、同63-231437号、同63-259651号、同63-304242号、同63-15245号、米国特許第4, 639, 414号、同第4, 740, 455号、同第4, 741, 966号、同第4, 751, 175号、同第4, 835, 096号に記載された増感色素が使用できる。

【0149】本発明に使用される有用な増感色素は例えばRD17643IV-A項 (1978年12月p. 23)、同18431X項 (1978年8月p. 437) に記載もしくは引用された文献に記載されている。特に各種スキャナー光源の分光特性に適した分光感度を有する増感色素を有利に選択することができる。

【0150】例えばA) アルゴンレーザー光源に対しては、特開昭60-162247号、特開平2-48653号、米国特許第2, 161, 331号、西独特許第936, 071号記載のシンプルメロシアニン類、B) ヘリウム-ネオンレーザー光源に対しては、特開昭50-62425号、同54-18726号、同59-102229号に示された三核シアニン色素類、C) LED光源及び赤色半導体レーザーに対しては特公昭48-42172号、同51-9609号、同55-39818号へ特開昭62-284343号、特開平2-105135号に記載されたチアカルボシアニン類、D) 赤外半導体レーザー光源に対しては特開昭59-191032号、特開昭60-80841号に記載されたトリカルボシアニン類、特開昭59-192242号、特開平3-67242号の一般式 (IIIa)、一般式 (IIIb) に記載された4-キノリン核を含有するジカルボシアニン類などが有利に選択される。さらに赤外レーザー光源の波長が750nm以上、さらに好ましくは800nm以上である場合このような波長域のレーザーに対応されるためには、特開平4-182639号、同5-341432号、特公平6-52387号、同3-10931号、米国特許第5, 441, 866号、特開平7-13295号等に記載されている増感色素が好ましく用いられる。これらの増感色素は単独に用いてもよいが、それらの組合せを用いてもよく、増感色素の組合せは特に、強色増感の目的でしばしば用いられる。増感色素とともに、それ自身分光増感作用をもたない色素あるいは可視光を実質的に吸収しない物質であって、強色増感を示す物質をハロゲン化銀乳剤中に含んでもよい。

【0151】本発明の熱現像感光材料は、感材中の分光増感色素の種類によって露光用レーザー光の波長にたいし必要に応じて感光波長を調整することができるが、通常は、赤外レーザー露光用熱現像感光材料であることが好ましい。さらに赤外レーザー露光の波長が750nm以上、さらに好ましくは800nm以上であることが好ましい。

【0152】このような波長域のレーザーに対応させるためには、これらの波長域、即ち、赤外域に感度を有するように分光増感させる必要がある。赤外分光増感色素としては公知のものを用いればよい。本発明の熱現像感光材料の画像露光には、UVレーザー、ブルー半導体レーザー、グリーン半導体レーザー、レッド半導体レーザー、Arレーザー、He-Neレーザー、赤色半導体レーザー、赤外半導体レーザーなど使用することができる。

【0153】本発明の熱現像感光材料中にはカブリ防止剤が含まれて良い。カブリ防止剤としては、米国特許第3, 874, 946号及び同第4, 756, 999号、同第5, 340, 712号、欧州特許第605, 981A1号、同第622, 666A1号、同第631, 17

10

20

30

40

50

6A1号、特公昭54-165号、特開平7-2781号、特開平9-160164号、同9-244178号、同9-258367号、同9-265150号、同9-281640号、同9-319022号等に記載のポリハロゲン化合物を好ましく用いることができる。

【0154】本発明に用いるポリハロゲン化合物は、銀1モルに対して $5 \times 10^{-4} \sim 0.5$ モル、好ましくは $5 \times 10^{-3} \sim 5 \times 10^{-2}$ モルの含有量で含有される。

【0155】その他の好適なカブリ防止剤の例としては、米国特許第5,028,523号及び欧州特許第600,587号、同第605,981号、同第631,176号に開示されている。又、特開平9-288328号段落番号〔0030〕～〔0036〕に記載されている化合物等が好ましく用いられる。

【0156】本発明の熱現像感光材料に好適なバインダーは透明又は半透明で、一般に無色であり、天然ポリマー合成樹脂やポリマー及びコポリマー、その他フィルムを形成する媒体、例えば：ゼラチン、アラビアゴム、ポリビニルアルコール、ヒドロキシエチルセルロース、セルロースアセテート、セルロースアセテートブチレート、ポリビニルピロリドン、カゼイン、デンプン、ポリアクリル酸、ポリメチルメタクリル酸、ポリ塩化ビニル、ポリメタクリル酸、コポリ（スチレン-無水マレイン酸）、コポリ（スチレン-アクリロニトリル）、コポリ（スチレン-ブタジエン）、ポリビニルアセタール類（例えば、ポリビニルホルマール及びポリビニルブチラール）、ポリエステル類、ポリウレタン類、フェノキシ樹脂、ポリ塩化ビニリデン、ポリエポキシド類、ポリカーボネート類、ポリビニルアセテート、セルロースエステル類、ポリアミド類がある。親水性でも非親水性でもよい。

【0157】しかしながら、これらのバインダーの中でも特に好ましいのは、セルロースアセテート、セルロースアセテートブチレート、ポリビニルブチラールのような非水溶性のポリマーであり、この中で特に好ましいのはポリビニルブチラールである。

【0158】本発明の熱現像感光材料は、分光増感効率を向上させるためにメルカプト化合物、ジスルフィド化合物、チオン化合物を含有させることが好ましい。

【0159】本発明にメルカプト化合物、ジスルフィド化合物を使用する場合、いかなる構造のものでも良いが、 $Ar-SM$ 、 $Ar-S-S-Ar$ で表されるものが好ましい。式中、Mは水素原子またはアルカリ金属原子であり、Arは1個以上の窒素、イオウ、酸素、セレンまたはテルル原子を有する複素芳香環または縮合複素芳香環である。これらの例としては、ベンズイミダゾール、ナフトイミダゾール、ベンゾチアゾール、ナフトチアゾール、ベンズオキサゾール、ナフトオキサゾール、ベンゾセリナゾール、ベンゾテルラゾール、イミダゾール、オキサゾール、ピラゾール、トリアゾール、チアジ

アゾール、テトラゾール、トリアジン、ピリミジン、ピリダジン、ピラジン、ピリジン、プリン、キノリンまたはキナゾリノンが挙げられる。これらの複素芳香環または縮合複素芳香環は、例えば、ハロゲン（例えば、BrおよびCl）、ヒドロキシ、アミノ、カルボキシ、アルキル（例えば、1個以上の炭素原子、好ましくは1～4個の炭素原子を有するもの）および、アルコキシ（例えば、1個以上の炭素原子、好ましくは1～4個の炭素原子を有するもの）からなる置換基群から選択されるものを有してもよい。これらの化合物の例としては、2-メルカプトベンズイミダゾール、2-メルカプトベンズオキサゾール、2-メルカプトベンゾチアゾール、2-メルカプト-5-メチルベンゾチアゾール、3-メルカプト-1,2,4-トリアゾール、2-メルカプトキノリン、8-メルカプトプリン、2,3,5,6-テトラクロロ-4-ピリジンチオール、4-ヒドロキシ-2-メルカプトピリミジン、2-メルカプト-4-フェニルオキサゾール及びそのジスルフィドなどが挙げられるが、本発明はこれらに限定されない。

【0160】添加量は、感光層中に銀1モル当たり0.001～1.0モルの範囲が好ましく、さらには、銀1モル当たり0.01～0.3モルの範囲が好ましい。

【0161】本発明においては、熱現像感光材料の表面層に（感光層側、又支持体をはさみ感光層の反対側に非感光層を設けた場合にも）、現像前の取り扱いや熱現像後の画像の傷つき防止のためマツト剤を含有することが好ましく、バインダーに対し、質量比で0.1～30%含有することが好ましい。

【0162】本発明において用いられるマツト剤の材質は、有機物及び無機物のいずれでもよい。例えば、無機物としては、スイス特許第330,158号等に記載のシリカ、仏国特許第1,296,995号等に記載のガラス粉、英国特許第1,173,181号等に記載のアルカリ土類金属又はカドミウム、亜鉛等の炭酸塩等をマツト剤として用いることができる。有機物としては、米国特許第2,322,037号等に記載の澱粉、ベルギー特許第625,451号や英国特許第981,198号等に記載された澱粉誘導体、特公昭44-3643号等に記載のポリビニルアルコール、スイス特許第330,158号等に記載のポリスチレン或いはポリメタアクリレート、米国特許第3,079,257号等に記載のポリアクリロニトリル、米国特許第3,022,169号等に記載されたポリカーボネートの様な有機マツト剤を用いることができる。

【0163】マツト剤の形状は、定形、不定形どちらでも良いが、好ましくは定形で、球形が好ましく用いられる。マツト剤の大きさはマツト剤の体積を球形に換算したときの直径で表される。本発明においてマツト剤の粒径とはこの球形換算した直径のことを示すものとする。

【0164】本発明に用いられるマツト剤は、平均粒径

が $0.5\mu\text{m}\sim 10\mu\text{m}$ であることが好ましく、更に好ましくは $1.0\mu\text{m}\sim 8.0\mu\text{m}$ である。又、粒子サイズ分布の変動係数としては、 $50\%$ 以下であることが好ましく、更に、好ましくは $40\%$ 以下であり、特に好ましくは $30\%$ 以下となるマツト剤である。

【0165】ここで、粒子サイズ分布の変動係数は、下記の式で表される値である。

$$(\text{粒径の標準偏差}) / (\text{粒径の平均値}) \times 100$$

本発明に係るマツト剤の添加方法は、予め塗布液中に分散させて塗布する方法であってもよいし、塗布液を塗布した後、乾燥が終了する以前にマツト剤を噴霧する方法を用いてもよい。また複数の種類のマツト剤を添加する場合は、両方の方法を併用してもよい。

【0166】本発明に係るマツト剤は任意の構成層中に含むことができるが、好ましくは感光性層以外の構成層であり、更に好ましくは支持体から見て最も外側の層である。

【0167】これらの素材の他、各種の添加剤が目的に応じ感光性層、非感光性層、又はその他の形成層に添加されてもよい。本発明の熱現像感光材料には例えば、界面活性剤、酸化防止剤、安定化剤、可塑剤、紫外線吸収剤、被覆助剤等を添加することができる。これらの添加剤及び上述したその他の添加剤はResearch Disclosure 17029 (1978年6月p. 9～15)に記載されている化合物を好ましく用いることができる。

【0168】熱現像感光材料に用いる支持体の素材としては各種高分子材料、ガラス、ウール布、コットン布、紙、金属（例えばアルミニウム）等が挙げられるが、情報記録材料としての取り扱い上は可撓性のあるシート又はロールに加工できるものが好適である。従って本発明の熱現像感光材料における支持体としては、プラスチックフィルム（例えばセルロースアセテートフィルム、ポリエステルフィルム、ポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリエチレンナフタレートフィルム、ポリアミドフィルム、ポリイミドフィルム、セルローストリアセテートフィルム又はポリカーボネートフィルム等）が好ましく、本発明においては2軸延伸したポリエチレンテレフタレートフィルムが特に好ましい。支持体の厚みとしては $50\sim 300\mu\text{m}$ 程度、好ましくは $70\sim 180\mu\text{m}$ である。

【0169】本発明においては帯電性を改良するために金属酸化物および／または導電性ポリマーなどの導電性化合物を構成層中に含ませることができる。これらはいずれの層に含有させてもよいが、好ましくは下引層、バック層、感光性層と下引の間の層などに含まれる。本発明においては米国特許5,244,773号カラム14～20に記載された導電性化合物が好ましく用いられる。

【0170】感光層、保護層及びバックコート層等本発

明の熱現像感光材料上に必要な各層を塗設する方法に特に制限はなく、従来知られている、エアナイフコーティング、ディップコーティング、バーコーティング、カーテンコーティング、ホッパーコーティングなどの方法を用いることができる。又、これらの層を2層以上同時に塗布してもよい。塗布液の溶媒としてはMEK、酢酸エチル、トルエンの様な有機溶媒が好ましく用いられる。

【0171】本発明の熱現像感光材料は支持体上に少なくとも一層の感光性層を有している。支持体の上に感光性層のみを形成しても良いが、感光性層の上に少なくとも1層の非感光性層を形成することが好ましい。感光性層に通過する光の量又は波長分布を制御するために感光性層と同じ側又は反対側にフィルター層を形成しても良いし、感光性層に染料又は顔料を含ませても良い。染料としては特開平8-201959号の化合物が好ましい。感光性層は複数層にしても良く、また階調の調節のため感度を高感層／低感層又は低感層／高感層にしても良い。各種の添加剤は感光性層、非感光性層、又はその他の形成層のいずれに添加しても良い。

【0172】本発明の熱現像感光材料の露光は、如何なる光源にも適用可能であるが、レーザーパワーである事や、感光材料を透明にできる等の点から、露光光源としては赤外半導体レーザー（ $780\text{nm}$ 、 $820\text{nm}$ ）が好ましく用いられる。

【0173】露光はレーザー走査露光により行うことが好ましいが、熱現像感光材料の露光面と走査レーザー光のなす角が実質的に垂直になることがないレーザー走査露光機を用いることが好ましい。

【0174】ここで、「実質的に垂直になることがない」とはレーザー走査中に最も垂直に近い角度として好ましくは $55$ 度以上 $88$ 度以下、より好ましくは $60$ 度以上 $86$ 度以下、更に好ましくは $65$ 度以上 $84$ 度以下、最も好ましくは $70$ 度以上 $82$ 度以下であることをいう。

【0175】レーザー光が、感光材料に走査されるとき感光材料露光面でのビームスポット直径は、好ましくは $200\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $100\mu\text{m}$ 以下である。これは、スポット径が小さい方がレーザー入射角度の垂直からのずらし角度を減らせる点で好ましい。なお、ビームスポット直径の下限は $10\mu\text{m}$ である。このようなレーザー走査露光を行うことにより干渉縞様のムラの発生等のような反射光に係る画質劣化を減じることが出来る。

【0176】また、本発明における露光は縦マルチである走査レーザー光を発するレーザー走査露光機を用いて行うことも好ましい。縦単一モードの走査レーザー光に比べて干渉縞様のムラの発生等の画質劣化が減少する。

【0177】縦マルチ化するには、合波による、戻り光を利用する、高周波重畳をかける、などの方法がよい。なお、縦マルチとは、露光波長が単一でないことを意味

10

20

30

40

50

し、通常露光波長の分布が5 nm以上、好ましくは10 nm以上になるとよい。露光波長の分布の上限には特に制限はないが、通常60 nm程度である。

【0178】本発明の熱現像感光材料は常温で安定であるが、露光後80～200℃の高温に加熱することで現像される。加熱することによって有機銀塩（酸化剤として機能する）と還元剤との間の酸化還元反応を通じて銀を生成する。この酸化還元反応は露光でハロゲン化銀に発生した潜像の触媒作用によって促進される。露光領域中の有機銀塩の反応によって生成した銀は黒色画像を提供し、これは非露光領域と対照をなし、画像の形成がなされる。この反応過程は、外部から水等の処理液を供給することなしで進行する。

【0179】本発明の画像形成方法は、上記の如く得られた熱現像感光材料を露光後、80～200℃の加熱処理で現像する。現像条件は使用する機器、装置、或いは手段に依存して変化するが、典型的には適した高温に於いて像様に露光した熱現像感光材料を加熱することを伴う。露光後に得られた潜像は、中程度の高温（例えば、約80～200℃、好ましくは約80～200℃、更に好ましくは80～140℃）で十分な時間（一般には約\*

《下引塗布液a-1》

ブチルアクリレート（30質量%）、t-ブチルアクリレート（20質量%）、スチレン（25質量%）、2-ヒドロキシエチルアクリレート（25質量%）の共重合体ラテックス液（固形分30%）  
 (C-1)  
 ヘキサメチレン-1, 6-ビス（エチレンウレア）

270 g  
 0.6 g  
 0.8 g

水で1 lに仕上げる。

※ ※ 【0183】

《下引塗布液b-1》

ブチルアクリレート（40質量%）、スチレン（20質量%）、グリシジルアクリレート（40質量%）の共重合体ラテックス液（固形分30%）  
 (C-1)  
 ヘキサメチレン-1, 6-ビス（エチレンウレア）

270 g  
 0.6 g  
 0.8 g

水で1 lに仕上げる。

【0184】引き続き、下引層A-1及び下引層B-1の上表面に、8 W/m<sup>2</sup>・分のコロナ放電を施し、下引層A-1の上には、下記下引上層塗布液a-2を乾燥膜厚0.1 μmになる様に下引上層A-2として、下引層★40

《下引上層塗布液a-2》

ゼラチン  
 (C-1)  
 (C-2)  
 (C-3)  
 シリカ粒子（平均粒径3 μm）

0.4 g/m<sup>2</sup>になる質量  
 0.2 g  
 0.2 g  
 0.1 g  
 0.1 g

水で1 lに仕上げる。

☆ ☆ 【0186】

《下引上層塗布液b-2》

(C-4)  
 (C-5)を成分とするラテックス液（固形分20%）

60 g  
 80 g

\* 1秒～約2分間）、熱現像感光材料を加熱することにより現像することができる。加熱する機器、装置、或いは手段はホットプレート、アイロン、ホットローラー、炭素又は白色チタン等を用いた熱発生器として典型的な加熱手段で行ってよい。より好ましくはヒートローラに接触させながら搬送し加熱処理して現像することが熱効率、作業性の点などから好ましい。

【0180】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明を詳細に説明するが、本発明の態様はこれに限定されない。

【0181】実施例1

下引済み写真用支持体の作製

〈PET下引済み写真用支持体の作製〉市販の2軸延伸熱固定済みの厚さ100 μmのPETフィルムの両面に8 W/m<sup>2</sup>・分のコロナ放電処理を施し、一方の面に下記下引塗布液a-1を乾燥膜厚0.8 μmになるように塗設し乾燥させて下引層A-1とし、また反対側の面に下記下引塗布液b-1を乾燥膜厚0.8 μmになるように塗設し乾燥させて下引層B-1とした。

【0182】

★ B-1の上には下記下引上層塗布液b-2を乾燥膜厚0.8 μmになる様に帯電防止機能をもつ下引上層B-2として塗設した。

【0185】

119

硫酸アンモニウム

(C-6)

ポリエチレングリコール (重量平均分子量600)

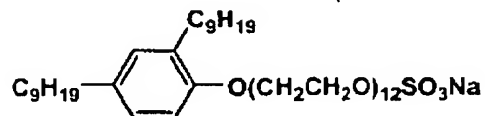
水で11に仕上げる。

【0187】

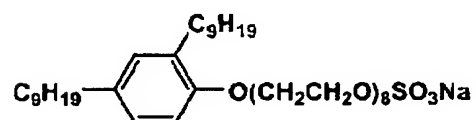
\* 【化50】

\*

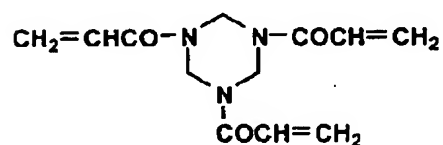
(C-1)



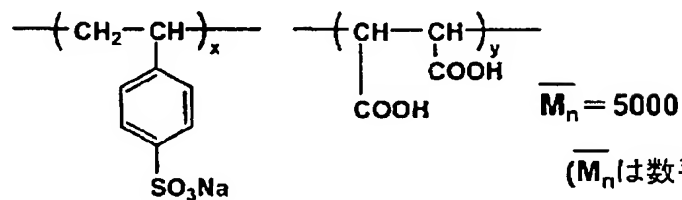
(C-2)



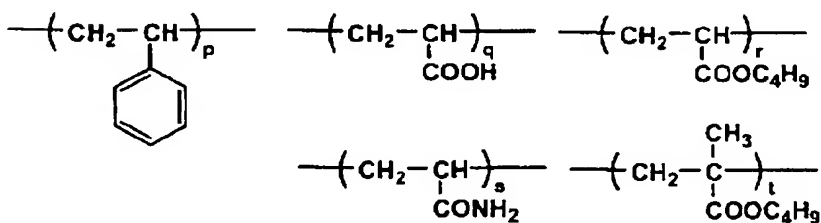
(C-3)



(C-4)

 $\overline{M}_n = 5000$ ( $\overline{M}_n$ は数平均分子量) $x:y = 75:25$ (質量比)

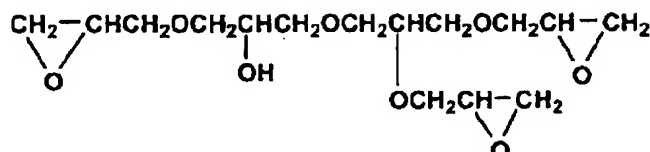
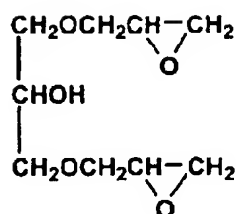
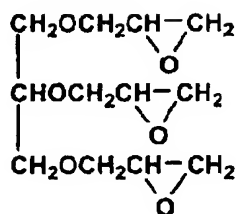
(C-5)

 $p:q:r:s:t = 40:5:10:5:40$ (質量比)

【0188】

40 【化51】

(C-6)



### の3種の混合物

【0189】（ハロゲン化銀粒子の調製）水700mlにフタル化ゼラチン24g及び臭化カリウム30mgを溶解して温度40℃にてpHを5.0に合わせた後、硝酸銀18.7gを含む水溶液159mlと臭化カリウムと沃化カリウムを92：8のモル比で含む水溶液をpAg7.8に保ちながらコントロールダブルジェット法で10分間かけて添加した。ついで硝酸銀55.4gを含む水溶液476mlと六塩化イリジウム酸二カリウムを7μモル/リットルと臭化カリウムを1モル/リットル含む水溶液をpAg7.6に保ちながらコントロールダブルジェット法で30分間かけて添加した。その後pHを下げて凝集沈降させ脱塩処理をし、フェノキシエタノール0.2gを加え、pH5.9、pAg8.0に調整した。

【0190】ヨウ化銀含有量コア8モル%、平均2モル%、粒子サイズ0.055μm、投影面積直径の変動係

数10%、（100）面比率85%の立方体粒子であった。

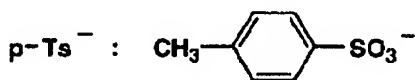
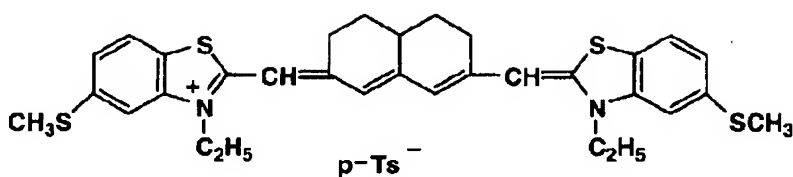
20 【0191】得られたハロゲン化銀粒子に対し、温度を60℃に昇温して、銀1モルあたりチオ硫酸ナトリウム85μモルと2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロフェニルジフェニルフォスフィンセレニドを6μモル、テルル化合物-1を1.7μモル、塩化金酸3.9μモル、チオシアン酸220μモルを添加し、120分間熟成した。その後温度を45℃に変更して増感色素-1の固体微粒子分散物をハロゲン化銀1モルに対して $5 \times 10^{-4}$ モル、増感色素-2の固体微粒子分散物を $3 \times 10^{-4}$ モル攪拌しながら添加した。更に、ヨウ化カリウムを銀に対して3.7モル%添加して30分攪拌し、30℃に急冷してハロゲン化銀粒子の調製を終了した。

【0192】

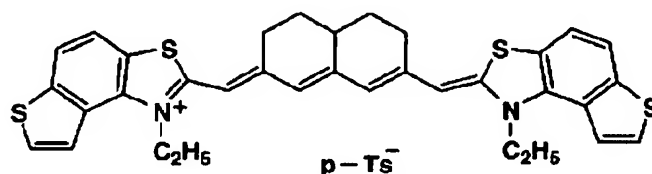
【化52】

123  
増感色素-1

124



## 増感色素-2



## テルル化合物-1



【0193】（有機酸銀微結晶分散物の調製）ベヘン酸40g、ステアリン酸7.3g、水500mlを温度90℃で20分間攪拌し、1mol/l NaOH 187mlを15分間かけて添加し、1mol/l 硝酸水溶液61mlを添加して50℃に降温した。

【0194】次に1mol/l 硝酸銀水溶液124mlを2分間かけて添加し、そのまま40分間攪拌した。その後、遠心濾過で固形分を濾別し、濾水の伝導度30μS/cmになるまで固形分を水洗した。こうして得られた固形分は、乾燥させないでウェットケーキとして取り扱い、乾燥固形分33.4g相当のウェットケーキに対し、ポリビニルアルコール12gおよび水150ml添加し、良く混合してスラリーとした。このスラリーを分散機（商品名；マイクロフルイダイザーM-110-E/H、マイクロフルイデックス・コーポレーション製、壁面衝突型チャンバー）に装入し分散操作を行った。この際の衝突時の圧力は5000Paであった。このようにして、電子顕微鏡観察により平均短径0.04μm、平均長径0.8μm、投影面積変動係数35%の塊状粒子である有機酸銀の微結晶分散物の調製を終了した。

【0195】（還元剤固体微粒子分散物の調製）1,1-ビス（2-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル）-3,5,5-トリメチルヘキサンの10gに対してヒ

ドロキシプロピルメチルセルロース1.5gと水88.5ml添加して良く攪拌してスラリーとして3時間放置した。その後、0.5mmのジルコニア製ビーズ360g用意してスラリーと一緒にベッセルに入れ、分散機（1/4Gサンドグラインダーミル：アイメックス社製）にて3時間分散し、還元剤固体微粒子分散物を調製した。粒子径は、粒子の80質量%が0.3μm以上1.0μm以下であった。

【0196】（カブリ防止剤固体微粒子分散物の調製）カブリ防止剤-1を10gに対してヒドロキシプロピルメチルセルロース1.5gと水88.5gを添加して良く攪拌し、スラリーとして3時間放置した。

【0197】その後、還元剤固体分散物の調製と同様にしてカブリ防止剤の固体微粒子分散物を調製した。粒子径は質量の70%が0.3μm以上1.0μm以下であった。

【0198】（調色剤の固体微粒子分散物の調製）調色剤-1を10gに対して、それぞれヒドロキシプロピルメチルセルロース1.5gと水88.5gを添加して良く攪拌し5時間放置した。その後、還元剤微粒子分散物の調製と同様にして調色剤の固体微粒子分散物を得た。平均粒子径はすべて質量で60%以上が0.3μm以上1.0μm以下であった。

30

40

50



【0199】（現像促進剤微粒子分散物の調製）3, 4-ジヒドロ-4-オキソ-1, 2, 3-ベンゾトリアジン5 gに対してヒドロキシプロピルメチルセルロース0.7 gと水94.3 mlを添加して良く攪拌し、2時間放置した。その後、還元剤微粒子分散物の調製と同様にして現像促進剤の微粒子分散物を調製した。平均粒子径は質量で70%が0.4  $\mu$ m以上1.0  $\mu$ m以下であ\*

LACSTAR 3307B

（大日本インキ化学工業社製、SBRラテックス）	431 g
1, 1-ビス（2-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル）	
-3, 5, 5-トリメチルヘキサン（固体微粒子分散物）	100 g
カブリ防止剤-1（固体微粒子分散物）	21.8 g
3, 4-ジヒドロ-4-オキソ-1, 2, 3-ベンゾトリアジン（固体微粒子分散物）	4.3 g

赤外染料1（固体微粒子分散物）を、810 nmにおけるこの乳剤層としての吸光度が0.8となるように添加※

一般式（1）の化合物（表1に記載）

（乳剤面保護層塗布液の調製）イナートゼラチン10 gに対し、界面活性剤Aを0.26 g、界面活性剤Bを0.10 g、シリカ微粒子（平均粒径サイズ2.5  $\mu$ m）1.0 g、1, 2-（ビスビニルスルホニルアセトアミド）エタン0.4 g、先に調製した調色剤固体微粒

※した。

【0200】（乳剤層塗布液の調製）先に調製した有機酸銀微結晶分散物（銀1モル相当）に対し、ハロゲン化銀粒子をハロゲン化銀10モル%/有機酸銀1モル相当と、以下のポリマーラテックスおよび素材を添加して乳剤層塗布液とした。

【0201】

※する。

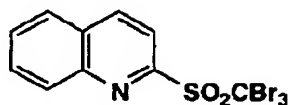
【0202】

0.006モル

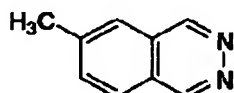
子分散物を塗布量で0.05モル/A gモルになるように添加した。および4-メチルフタル酸65 mgと、水66 gを添加して表面保護層とした。

【0203】

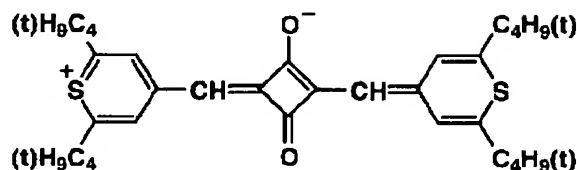
【化53】



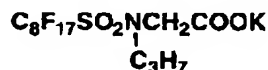
### 調色劑-1



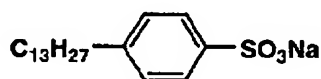
## 赤外染料1



界面活性剤A



### 界面活性剤B



【0204】（塗布サンプルの作製）上記の如く調製した乳剤層塗布液を、青色染料で色味付けした175 $\mu$ mポリエチレンテレフタレート支持体上に銀の塗布量が1.5g/m<sup>2</sup>となるように、そして乳剤塗布層上に乳剤面保護層塗布液をゼラチンの塗布量が1.5g/m<sup>2</sup>となるように同時重層塗布し、乾燥して塗布試料1~1\*

シルデックスH121（洞海化学社製真球シリカ、平均粒径 $12\mu\text{m}$ ）をバインダー質量に対して1%、バック面側の赤外染料1は810nmの吸光度が0.4になるように添加する。

【0207】センシトメトリーの評価  
上記で作製した熱現像感光材料を半切りサイズに加工した後、810nmの半導体レーザーを用いて像様露光した。塗布試料の露光面と露光レーザー光の角度は80°

\* 2を調製した。尚、支持体は予め以下のバック面塗布液を塗布したものを使用した。

【0205】〈バック面側塗布〉以下の組成の液を湿潤厚さ80ミクロンになるように塗布した。

【0206】

ポリビニルブチラール（１０％イソプロパノール溶液） １５０ｍｌ

とした。又、レーザーの出力は75 mWであり、但し高周波重畳をし縦マルチモードで出力した。露光時間は $1 \times 10^{-7}$ 秒で露光した。熱現像処理はヒートドラムを用いて均一加熱を行い、処理は124℃、16秒で行った。かぶり、感度(カブリより1.0高い濃度を与える露光量の比の逆数)及び最高濃度(Dmax)を測定した。但し、何れも試料No. 1の値を100とした相対値で示す。

## 【0208】鮮鋭性の評価

また、各試料の10本/mmにおけるMTFを測定し、試料No. 1のMTF値を100とする相対値で示す。値が大きいほど鮮鋭性が優れる。

## 【0209】生保存性の評価

作製した熱現像感光材料を内部が25℃で湿度55%に保たれた密閉容器中に入れた後55℃で7日間経時保存した（強制経時）。比較として同じ熱現像感光材料を25℃で湿度55%にて遮光容器中に7日経時保存した。これらの試料をセンチメートルの評価に用いたものと  
10 同じ処理を行い、生保存の経時かぶりをみた。生保存かぶりとして比較用経時のかぶりと強制経時のかぶりとの差をみた。試料1の値を100として、試料2～12について相対値を算出した。値が小さいほど生保存性の変動が小さい。

## 【0210】画像保存性の評価

\*

試料 No.	一般式(1)	かぶり	感度	最高濃度	鮮鋭性	生保存 かぶり	画像保存 かぶり	備考
1	—	100	100	100	100	100	100	比 較
2	1-1	100	114	136	99	98	98	本発明
3	4-5	99	115	135	100	98	96	本発明
4	36-1	95	116	140	96	95	98	本発明
5	46-4	96	113	143	95	96	95	本発明
6	68-1	89	116	145	93	90	91	本発明
7	83-1	90	117	146	93	91	89	本発明
8	6	91	119	144	94	90	89	本発明
9	19	94	112	141	96	96	95	本発明
10	21	96	114	136	97	98	96	本発明
11	23	98	113	135	98	97	98	本発明
12	26	97	112	139	96	96	97	本発明

【0214】表1より本発明の試料は低かぶり、高感度、高濃度であり、良好な鮮鋭性を有し、かつ、熱現像感光材料の生保存安定性、画像保存性も良好であることがわかる。

## 【0215】実施例2

《ハロゲン化銀乳剤の調製》水900ml中にオセインゼラチン7.5g（平均分子量12万）及び臭化カリウム10mgを溶解して温度44℃、1mol/lの硝酸でpHを3.0に調整した後、硝酸銀74gを含む水溶液370ml、及び臭化カリウム50.8gと沃化カリウム1.45g（モル比でBr:I=98:2）を含む  
40 水溶液370mlをコントロールダブルジェット法で15分間かけて添加した。この際別途用意した0.5mol/lの臭化カリウム水溶液を同時に添加することによりpAg7.7に保ちながらハロゲン化銀粒子形成を行うとともに添加する全銀量の25%を添加した時点でいったん添加を休止し、K<sub>2</sub>IrCl<sub>6</sub>の1%水溶液0.21mlをハロゲン塩水溶液に添加し、その後残りの添加を行なった。添加終了後5%のNaOHでpHを5.0に調整して平均粒子サイズ0.051μm、粒子サイズの変動係数11%、〔100〕面比率87%の立方体  
50

\* 露光、現像済みの熱現像感光材料を25℃で湿度55%に保たれた部屋中において、シャーカステンを用いて、24時間連続で光をあてた（強制経時）。比較として同じ熱現像感光材料を25℃で湿度55%にて遮光容器中に24時間保存した。これらの試料を濃度かぶりの部分の濃度を測定した。

【0211】（かぶりの増加）=（強制経時のかぶり）－（比較用経時のかぶり）

を算出し熱現像感光材料の画像保存かぶりをみた。試料No. 1の値を100として、試料No. 2～12について相対値を算出した。値が小さいほど画像保存性がよい。

【0212】結果を表1に示す。

【0213】

【表1】

30 沃臭化銀粒子を得た。

【0216】この乳剤にゼラチン凝集剤（商品名デモール：花王社製）および20質量%硫酸マグネシウム水溶液を用いて凝集沈降させ、上澄み液を排出した後、純水を加えて水洗した。この操作を3回を行い、その後フェノキシエタノール0.1gを加え、pH5.9、pAg7.5に調整して、ハロゲン化銀乳剤A1を得た。

【0217】また、ハロゲン化銀乳剤A1を60℃に昇温して塩化金酸0.33mol/Agモルとチオシアン酸カリウム25mol/Agモルを添加し120分間熟成した後35℃に急冷して化学増感を終了してハロゲン化銀乳剤A2を調製した。

【0218】《脂肪酸ナトリウム塩溶液の調製》特殊機化工業株式会社製のコンビミックスSL-10型（概略断面図を図1に示した。図中、11は攪拌釜であり、12はアンカーミキサー、13及び14がディスパーミキサー、15が硝酸銀投入パイプを示し、Mはモーターを示す。）を用いて以下の調製を行った。コンビミックスSL-10型の反応容器内で4725mlの純水にベヘン酸111.4g、アラキジン酸83.8g、ステアリン酸54.9gを80℃で溶解した。その際、アンカー

ミキサー12の回転数を100rpm、ディスパーミキサー13及びディスパーミキサー14を互いに逆方向で回転数1500rpmに設定した。次に1.5mol/lの水酸化ナトリウム水溶液540.2mlを添加した。次に濃硝酸6.9mlを加えた後、55℃に冷却して脂肪酸ナトリウム塩溶液Bを得た。

【0219】《感光性乳剤分散液Em-1およびEm-2の調製》上記の脂肪酸ナトリウム塩溶液Bの温度を55℃に保ったまま、アンカーミキサー12の回転数を120rpm、ディスパーミキサー13及びディスパーミキサー14の回転数を2500rpmに設定し、上記ハロゲン化銀乳剤A1及びA2それぞれを63.0gと純水450mlを添加した。次にアンカーミキサー12の回転数を165rpm、ディスパーミキサー13及びディスパーミキサー14の回転数を5000rpmに設定し、1mol/lの硝酸銀溶液780mlを2分間かけて硝酸銀投入パイプ15に通し、ディスパーミキサー14の近傍に添加した。更にディスパーミキサー13及びディスパーミキサー14の回転数を4500rpmに設定し、10分間攪拌し有機銀塩分散物C1及びC2を得た。

【0220】その後、得られた有機銀塩分散物C1とC2をそれぞれ容積60リットルの容器に移し、純水を加えて攪拌後、静置させて有機銀塩分散物を浮上分離させた。浮上分離後、下層である水層を除去することで水溶性塩類を除去した。この操作を4回繰り返し、それぞれ脱塩を行った。その後、三脚懸垂式遠心分離器H-122型式BS-020（遠心脱水装置：株式会社コクサン製）により余分な水分を除去し、箱型乾燥器を用いて40℃窒素気流下、熱風により含水率が0.3%になるまで72時間乾燥して、有機銀塩分散物の乾燥済み粉末D1とD2を得た。

【0221】（予備分散液の調製）ポリビニルブチラル粉末（Monsanto社製、Butvar B-79）14.57gをメチルエチルケトン1457gに溶\*

テトラクロロフタル酸  
カブリ防止剤-1  
4-メチルフタル酸

赤外染料1を感光層の染料の吸収極大における吸光度を※ ※0.8なるように添加する

還元剤（1,1-ビス（2-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル）  
-2-メチルプロパン）  
デスメデュN3300（モーベイ社製、脂肪族イソシアネート）

（処方2）前記感光性乳剤分散液Em-1及びEm-2を500g用いて、これに窒素気流下でメチルエチルケトン（MEK）100gを攪拌しながら加え25℃に保温した。表2記載のように一般式（2）の化合物（5%MEK溶液）を $8.7 \times 10^{-4}$ モル添加し30分間攪拌した後、表2記載のように一般式（3）の化合物（5%MEK溶液）を $4 \times 10^{-5}$ モル添加し30分間攪拌し

\* 解し、VMA-GETZMANN社製ディゾルバDISPERMAT CA-40M型にて攪拌しながら粉末有機銀塩D1とD2それぞれを500g徐々に添加して十分に混合することにより予備分散液Em-D1及びEm-D2を調製した。

【0222】（感光性乳剤分散液の調製）上記の予備分散液Em-D1とEm-D2をポンプを用いてミル内滞留時間が10分間となるように、0.5mm径のジルコニアビーズ（東レ製トレセラム）を内容積の80%充填したメディア型分散機DISPERMAT SL-C12EX型（VMA-GETZMANN社製）に供給し、ミル周速13m/sにて分散を行なうことにより感光性乳剤分散液Em-1及びEm-2を調製した。

【0223】《感光層塗布液の調製》

（処方1）前記感光性乳剤分散液Em-1及びEm-2をそれぞれ500g用いて、これに窒素気流下でメチルエチルケトン（MEK）100gを攪拌しながら加え25℃に保温した。表2記載のように一般式（2）の化合物（5%MEK溶液）を $8.7 \times 10^{-4}$ モル添加し30分間攪拌した後、表2記載のように一般式（3）の化合物（5%MEK溶液）を $4 \times 10^{-5}$ モル添加し30分間攪拌した。臭化亜鉛（10%メタノール溶液）494μlを添加して20分攪拌した。引き続き、色素吸着助剤と酢酸カリウムの5：1混合液（色素吸着助剤20質量%メタノール溶液）2.2mlを加え15分攪拌した。増感色素-3、色素溶解剤TSSA及び2-クロロ安息香酸、および強色増感剤（5-メチル-2-メルカプトベンズイミダゾール）の混合溶液（混合比率1：410：55：24、増感色素で0.04%MEK溶液、16ml）を添加して1時間攪拌した後に温度を13℃まで降温してさらに30分攪拌する。これを13℃に保温したまま、ポリビニルブチラル48gを添加して充分溶解させてから、以下の添加物を添加する。これらの操作はすべて窒素気流下で行った。

【0224】

0.50g  
1.55g  
0.5g

1.10g

た。ビス（ジメチルアセトアミド）ジプロモプロメイト（10%メタノール溶液）を390μl加え、1時間攪拌した。さらに塩化鉄FeCl<sub>3</sub>（5%メタノール溶液）90μlを添加して10分攪拌した。また臭化カルシウム（10%メタノール溶液）410μlを添加して10分攪拌した。続いて、色素吸着助剤と酢酸カリウムの5：1混合液（色素吸着助剤20質量%メタノール溶

133

液) 2. 2 mlを加え20分攪拌した。増感色素-3、色素溶解剤TSSA及び2-クロロ安息香酸、および強色増感剤(5-メチル-2-メルカプトベンズイミダゾール)の混合溶液(混合比率1:410:55:24、増感色素で0.04%MEK溶液、16ml)を添加して1時間攪拌した後に温度を13℃まで降温してさらに\*

テトラクロロフタル酸

0.50g

カブリ防止剤-1

1.55g

4-メチルフタル酸

0.5g

赤外染料1を感光層の染料の吸収極大における吸光度を※10※0.80なるように添加する

還元剤(1, 1-ビス(2-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル)

-2-メチルプロパン)

15g

デスモデュN3300(モーベイ社製、脂肪族イソシアネート)

1.10g

(処方3)前記感光性乳剤分散液Em-1を500g用いて、これに窒素気流下でメチルエチルケトン(MEK)100gを攪拌しながら加え25℃に保温した。ビス(ジメチルアセトアミド)ジプロモプロメイト(10%メタノール溶液)を390μl加え、1時間攪拌した。臭化亜鉛(10%メタノール溶液)494μlを添加して20分攪拌した。引き続き、色素吸着助剤と酢酸カリウムの5:1混合液(色素吸着助剤20質量%メタノール溶液)2.2mlを加え15分攪拌した。増感色★

テトラクロロフタル酸

0.50g

カブリ防止剤-1

1.55g

4-メチルフタル酸

0.5g

赤外染料1を感光層の染料の吸収極大における吸光度を☆0.80なるように添加する

還元剤(1, 1-ビス(2-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル)

-2-メチルプロパン)

15g

一般式(1)化合物(表2に記載)

0.013mol

ヒドラジン誘導体H-1-5

6g

デスモデュN3300(モーベイ社製、脂肪族イソシアネート)

1.10g

【0227】

【化54】

134

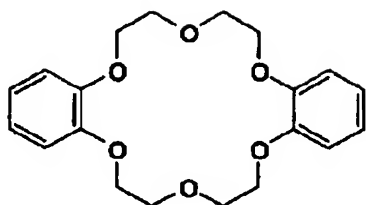
\*30分攪拌する。これを13℃に保温したまま、ポリビニルブチラール48gを添加して充分溶解させてから、以下の添加物を添加する。これらの操作はすべて窒素気流下で行った。

【0225】

★素-3、色素溶解剤TSSA及び2-クロロ安息香酸の混合溶液(混合比率1:410:55、増感色素で0.04%MEK溶液、16ml)を添加して1時間攪拌した後に温度を13℃まで降温してさらに30分攪拌する。これを13℃に保温したまま、ポリビニルブチラール48gを添加して充分溶解させてから、以下の添加物を添加する。これらの操作はすべて窒素気流下で行った。

【0226】

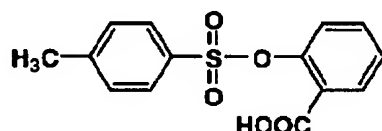
135  
色素吸着助剤



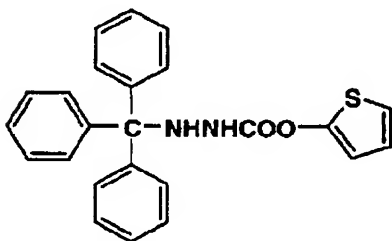
増感色素-3



色素溶解剤TSSA



ヒドラジンH-1-5



【0228】《マツト剤分散液の調製》セルロースアセテートブチレート（Eastman Chemical社、7.5gのCAB171-15）をMEK42.5gに溶解し、その中に、炭酸カルシウム（Speciality Minerals社、Super-Pflex200）5gを添加し、ディゾルバ型ホモジナイザにて8000rpmで30min分散しマツト剤分散液を調製した。

【0229】《表面保護層塗布液の調製》MEK（メチルエチルケトン）865gを攪拌しながら、セルロースアセテートブチレート（Eastman Chemical社、CAB171-15）：96g、ポリメチルメタクリル酸（ローム&ハース社、パラロイドA-21）：4.5g、ビニルスルホン化合物（1,3-ビス（ビニルスルホニル）-2-ヒドロキシプロパン）：1.5g、ベンゾトリアゾール：1.0g、F系活性剤

（旭硝子社、サーフロンKH40）：1.0g、を添加し溶解した。次に上記のマツト剤分散液30gを添加して攪拌し、表面保護層塗布液を調製した。

【0230】《感光層面側塗布》前記処方1、2または3の感光層塗布液と表面保護層塗布液を押し出しコーターを用いて同時に重層塗布することにより表3に記載のように、熱現像感光材料13~30を作製した。塗布は感光層は2層とし、同じ塗布銀量で同時塗布した。支持体側の感光層は処方3の感光層塗布液で、保護層側の感光層は処方1または処方2の感光層塗布液を用いた。熱現像感光材料の塗布銀量は1.0g/m<sup>2</sup>、乳剤層の乾燥膜厚は、1.0μmとなるようにした。その後、乾燥は窒素気流下で乾燥温度75℃、露点温度10℃の乾燥風を用いて10分間行った。尚、支持体は予め以下のようなバック層を塗設したものをを用いた。

【0231】《バック面塗布液の調製》メチルエチルケ

トン830gに攪拌しながら、セルロースアセテートブチレート（Eastman Chemical社、CAB 381-20）84.2g、ポリエステル樹脂（Bostic社、VitelPE2200B）4.5gを添加し溶解した。溶解した液に、赤外染料1を0.30gを添加し、さらにメタノール43.2gに溶解したF系活性剤（旭硝子社、サーフロンKH40）4.5gとF系活性剤（大日本インク社、メガファッグF120K）2.3gを添加して、溶解するまで十分に攪拌を行った。最後に、メチルエチルケトンに1質量%の濃度でデ\*10

\* イゾルバー型ホモジナイザーにて分散したシリカ（W. R. Grace社、シロイド64X6000）を75g添加、攪拌しバック面の塗布液を調製した。

【0232】《バック面側塗布》このように調製したバック面塗布液を、乾燥膜厚が3.5μmになるように押し出しコーターにて塗布乾燥を行った。乾燥温度100℃、露天温度10℃の乾燥風を用いて5分間かけて乾燥した。

【0233】

【表2】

試料 No.	保護層側の乳剤層	一般式(1)	一般式(2)	一般式(3)	備考
13	Em-1	処方1	—	—	比較
14	Em-1	処方1	1-1	—	比較
15	Em-1	処方1	4-5	—	比較
16	Em-1	処方1	1-1	2-1	本発明
17	Em-1	処方1	4-5	—	3-1 本発明
18	Em-1	処方1	36-1	2-54	3-31 本発明
19	Em-1	処方2	46-4	2-32	— 本発明
20	Em-1	処方2	68-1	—	3-25 本発明
21	Em-1	処方2	83-1	2-7	3-15 本発明
22	Em-1	処方2	6	2-5	3-1 本発明
23	Em-2	処方1	19	—	— 本発明
24	Em-2	処方1	21	2-66	— 本発明
25	Em-2	処方1	23	2-22	3-32 本発明
26	Em-2	処方2	26	—	— 本発明
27	Em-2	処方2	46-4	2-35	— 本発明
28	Em-2	処方2	68-1	2-30	3-15 本発明
29	Em-2	処方2	83-1	2-7	3-25 本発明
30	Em-2	処方2	6	2-13	3-1 本発明

【0234】露光量は70μJ/cm<sup>2</sup>で行い評価方法 ※て、相対値で示す。  
は実施例1と同様に行った。結果を表3に示す。実施例 30 【0235】

1と同様に各評価値は試料No. 13を基準100とし※ 【表3】

試料 No.	かぶり	感度	最高濃度	鮮鋭性	生保存 かぶり	画像保存 かぶり	備考
13	100	100	100	100	100	100	比較
14	99	95	106	91	103	107	比較
15	100	94	107	93	106	110	比較
16	82	108	117	87	81	80	本発明
17	84	109	118	88	84	83	本発明
18	79	114	119	85	83	82	本発明
19	83	110	118	87	87	84	本発明
20	82	111	117	86	89	86	本発明
21	82	118	121	79	81	79	本発明
22	81	117	121	78	82	80	本発明
23	83	110	118	84	86	81	本発明
24	85	111	118	85	87	83	本発明
25	80	115	119	84	85	84	本発明
26	82	113	120	79	84	83	本発明
27	81	112	120	80	84	82	本発明
28	84	121	121	77	80	79	本発明
29	85	122	123	78	83	80	本発明
30	83	121	122	78	82	79	本発明

同様にして熱現像感光材料を作製した。

【0237】（予備分散液Aの調製）ポリビニルブチラール粉末（Monsanto社製、Butvar B-79）14.57gをメチルエチルケトン1457gに溶解し、VMA-GETZMANN社製ディゾルバーDISPERMAT CA-40M型にて攪拌しながら有機銀塩分散物の乾燥済み粉体D1を500g徐々に添加して十分に混合することにより予備分散液Aを調製した。

【0238】（感光性乳剤分散液1の調製）予備分散液Aをポンプを用いてミル内滞留時間が3分間となるような流量にて、0.5mmジルコニアビーズ（東レ製）を80%充填したメディア型分散機DISPERMAT SL-C12EX型（VMA-GETZMANN社製）に供給し、ミル周速13m/sにて分散を行なうことにより感光性乳剤分散液1を調製した。

【0239】（感光性乳剤分散液2の調製）GM-2型圧力式ホモジナイザー（エスエムテー社製）を用いて、予備分散液Aを2パス分散することにより感光性乳剤分散液2を調製した。尚、この際、1パス時の処理圧は27.4MPaであり、2パス時の処理圧は54.9MPaとした。

【0240】（感光性乳剤分散液3の調製）上記感光性乳剤分散液2をミル内滞留時間が0.7分間となるような流量にて、感光性乳剤分散液1の調製に使用した分散機に供給し、ミル周速13m/sにて分散を行なうことにより感光性乳剤分散液3を調製した。

【0241】（感光性乳剤分散液4の調製）上記感光性乳剤分散液1を感光性乳剤分散液2の調製に使用したホモジナイザーを用いて、処理圧54.9MPaにて1パス分散することにより感光性乳剤分散液4を調製した。

【0242】（感光性乳剤分散液5の調製）ハロゲン化\*

\* 銀乳剤A1と同様な方法により、感光性ハロゲン化銀粒子の平均粒径0.080 $\mu$ mの粒子にした以外は同様のハロゲン化銀乳剤を用い、上記感光性乳剤分散液3と同じ調製法で感光性乳剤分散液5を調製した。

【0243】得られた感光性乳剤分散液1～5を用いて実施例2の試料No.30と同じように試料No.31～35を調製した。

【0244】《有機銀塩粒子投影面積の評価》TEM（透過型電子顕微鏡）としては日本電子（株）製JEM-2000FX型を加速電圧200kVにて使用し、有機銀塩粒子が1000個以上となるように5000倍にて写真撮影を行った。ネガをスキャナにて解像度600dpiにてデジタル画像として取り込み、続いて、ニレコ社製LIZEXIIIを用いて画像処理を施し投影面積のヒストグラムを作製した後、投影面積0.025 $\mu$ m<sup>2</sup>以下の粒子の割合と0.2 $\mu$ m<sup>2</sup>以上の粒子の割合を算出した。また、同様にハロゲン化銀の数を数えた。結果は表4に示した。

【0245】《画質の評価》現像済み試料の濃度1.0の部分をもットヨ製光学顕微鏡、透過モード、100倍にて観察を行い、白抜け、凝集物などによる画質劣化を下記4段階で評価した。

【0246】

4：白抜け、凝集物はほとんどなく良好な画質

3：白抜け、凝集物は若干認められるが製品としては問題無い画質

2：白抜け、凝集物が存在し、製品としては使用限度の画質

1：白抜け、凝集物が多く製品としては使用できない

【0247】

【表4】

試料 No.	感度	カブリ	画質	計測された 有機銀塩 粒子数(個)	投影面積0.025 $\mu$ m <sup>2</sup> 以下の有機銀塩 粒子の割合(%)	投影面積0.2 $\mu$ m <sup>2</sup> 以上の有機銀塩 粒子の割合(%)	ハロゲン化銀 の平均粒径 ( $\mu$ m)	ハロゲン化銀 の個数 (個/ $\mu$ m <sup>2</sup> )
31	100	100	3	1068	65	20	0.052	6.1
32	120	64	4	1078	80	9	0.052	6.1
33	98	112	2	1050	56	28	0.052	6.1
34	115	60	4	1062	76	7	0.052	6.1
35	89	121	1	1050	56	28	0.080	2.2

【0248】表4から、本発明の試料は十分な感度があり、かつ、カブリが低く、画像欠陥もない感材であることがわかる。

【0249】

【発明の効果】本発明により、高感度でカブリが低く、最高濃度が高く、画像の鮮鋭性、銀色調及び生保存性、画像保存性が良好なレーザーイメージャー用熱現像感光材料及びこれを用いた画像記録方法及び画像形成方法を提供することが出来る。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明実施に用いた攪拌装置の概要断面図。

【符号の説明】

11 攪拌釜

12 アンカーミキサー

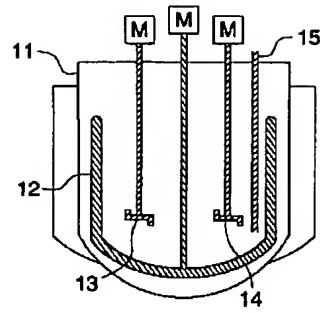
13, 14 ディスパーミキサー

15 硝酸銀投入パイプ

M モーター



【図1】



フロントページの続き

(51)Int. Cl.<sup>7</sup>

G 0 3 C 5/08

識別記号

3 5 1

F I

G 0 3 C 5/08

特コード(参考)

3 5 1